

**Paramagnetische Nickelkomplexe von 1,3-Diimininen
Synthesen, Stereochemie, Spindichten und
Konformationsanalysen**

Alfons Weiß

1976

Paramagnetische Nickelkomplexe von 1,3-Diiminen
Synthesen, Stereochemie, Spindichten und Konformationsanalysen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Alfons Weiß
aus
München

1976

1. Berichterstatter: Privatdozent Dr. R. Knorr
2. Berichterstatter: Professor Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1976



DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Diese Dissertation entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Privatdozent

Dr. Rudolf Knorr

am Institut für Organische Chemie der Universität München vom Dez. 1969 bis Sommer 1976.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für die intensive Betreuung und für die Unterstützung bei der theoretischen Interpretation.

Weiter gilt mein Dank den Mitarbeitern des Physikalischen und Analytischen Labors für die Anfertigung von Spektren und Mikroanalysen, vor allem den Herren H. Huber und H. Schulz. Darüber hinaus war mir Herr H. Huber bei technischen Pannen am HA-60-Spektrometer stets sehr zuvorkommend behilflich.

An der präparativen Arbeit beteiligten sich im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums die Herren K. Etzbach, H. Graf, G. Günther, G. Resch, J. Sasse und U. Wolf.

Frau E. Räßle half mir beim Zeichnen und der Darstellung einiger Verbindungen; Herr Dr. H. Polzer zeichnete mehrere Reaktionsschemata.

Das Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften stellte mir Rechenzeit zur Verfügung und Herr Dr. H.U. Wagner erlaubte mir freundlicherweise die Benutzung seines INDO-Rechenprogramms.

Meiner lieben Frau danke ich besonders für wöchentliche Spüldienste und die Niederschrift dieser Arbeit.

Die umfangreichen Experimente und ^1H -Kernresonanzmessungen wären nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung durch den Freistaat Bayern und die Bundesregierung, die mir vom Juni 1972 bis März 1975 ein Stipendium nach dem Graduiertenförderungs-gesetz gewährten.

Ferner gilt mein Dank den Kollegen innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises für zahlreiche anregende Diskussionen.

Ihnen allen danke ich sehr herzlich.

Meinen lieben Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Synthesen und Eigenschaften wichtiger Zwischenprodukte	7
2.1 Arylpropanone <u>24</u>	7
2.2 N-Phenyl-azomethine <u>25</u>	9
3. Synthesen der 1,3-Diimine <u>6-11</u>	13
3.1 Aus 1,3-Diketonen <u>31</u>	13
3.2 Aus Azomethinen <u>40</u>	17
3.3 Aus 1-Chlor-2-formyl-alkenen <u>49</u>	22
4. Eigenschaften der 1,3-Diimine <u>6-11</u>	22.
5. Nickelkomplexe <u>13-18</u> der 1,3-Diimine <u>6-11</u>	25
5.1 Darstellung der Nickelkomplexe	25
5.2 Eigenschaften der Nickelkomplexe	26
5.3 Definition der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung $\Delta H_1/H_0$	27
5.4 Kernresonanzspektren der Nickelkomplexe	27
5.5 Magnetismus der Nickelkomplexe	30
6. Zur Theorie der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung $\Delta H_1/H_0$	31
6.1 Die isotrope Kontaktverschiebung	31
6.2 Die isotrope Pseudo-Kontaktverschiebung	35
6.3 Die reduzierte Kontaktverschiebung $\mathcal{J}_1$	36
6.4 Zur Problematik der Spinübertragung	38

6.5	Vorzüge der NMR-Verschiebungen paramagnetischer Nickelkomplexe gegenüber der ESR-Spektroskopie	39
7.	Spinübertragung auf primäre Alkylsubstituenten	40
7.1	Nomenklatur	40
7.2	Spinübertragung auf Methylgruppen	41
7.3	Temperaturabhängiger Paramagnetismus: Komplexe der β -Oxo-enamine	41
7.4	Spinübertragung auf β -Methylenprotonen	44
7.5	Reduzierte Verschiebungen und Spindichten aus Modellrechnungen	45
7.6	Spinübertragung auf β' -Methylenprotonen	50
7.7	Spinübertragung auf β^N -Methylenprotonen	52
8.	Spinübertragung auf rotationsbehinderte Arylreste	55
8.1	Experimentelle und theoretische Winkelabhängigkeit der aromatischen Verschiebungen in Komplexen <u>72</u>	55
8.2	Reduzierte Verschiebungen der Komplexe <u>73</u>	57
8.3	Analyse orthogonaler Arylsubstituenten	57
8.4	Winkelabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen	69
8.5	Spinfortleitung über den nichtkonjugierten Phenylring	74
8.6	Asymmetrisch phenylsubstituierte Komplexe	75
9.	Die N-Phenylreste in Nickelkomplexen von 1,3-Dianilen	76

	Seite
9.1 Die Temperaturabhängigkeit der N-Phenylverschiebungen	76
9.2 Größe und Vorzeichen der N-Phenylverschiebungen	80
9.3 Einfluß der N-Substituenten auf die übrigen Verschiebungen	88
9.4 Signalaufspaltung der N-Phenylgruppen	88
10. Zur Stereochemie tetraedrischer Nickelkomplexe von 1,3-Diimin	89
10.1 Analyse der stereochemischen Möglichkeiten	89
10.2 Beweise der langsamen Nickelinversion	92
10.3 Beispiel eines nicht racemisierbaren Liganden	96
10.4 Chiralität am Zentralatom: Diastereotope β -, β' -, γ - und γ' -Protonen	97
10.5 Rein axiale Chiralität: Nickelkomplexe mit symmetrisch substituierten Liganden	99
10.6 Barrieren der N-Phenylrotation	109
10.7 Die Konfigurationsstabilität tetraedrischer Nickelkomplexe	111
11. Spindichten und Konformationsanalyse bei Cycloalken-Substituenten	115
11.1 Cyclopenten- und Benzocyclopenten-Substituenten	115
11.2 Cyclohexen- und Benzocyclohexen-Substituenten	118
11.3 Cyclohepten-Substituent	120
11.4 Cycloocten- und Cyclododecen-Substituenten	122

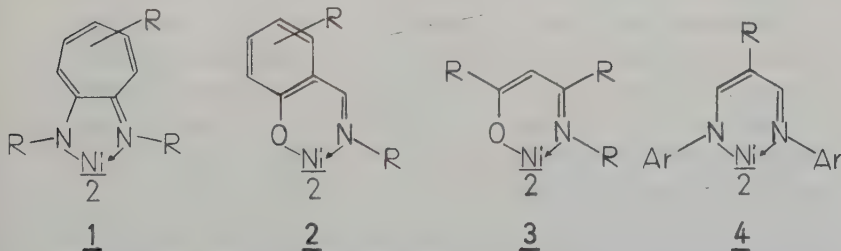
	Seite
12. Elektronenleitfähigkeit von Acyl- und Acylimino-Substituenten	128
12.1 Der Formyl-Substituent	128
12.2 Der Propionyl-Substituent	131
12.3 Der Phenyliminomethyl-Substituent	133
12.4 Chelat-Isomerie bei Phenyliminomethyl-Substituenten	134
13. Weitreichende Spinübertragungen	139
13.1 Zuordnung der Verschiebungen	139
13.2 Zur Theorie der γ - und γ' -Verschiebungen	140
13.3 Andere weitreichende Verschiebungen	143
13.4 Elektronenleitfähigkeit nichtkonjugierter Substituenten	144
13.5 Zum Problem der Pseudo-Kontaktverschiebung	145
14. Zusammenfassung	150
15. Experimenteller Teil	152
15.1 Physikalische Meßgeräte	152
15.2 Auswertung der Kernresonanzspektren	153
15.3 Messung des magnetischen Dipolmoments μ_{eff}	154
15.4 Reinigung und Trocknung häufig verwendeter Lösungsmittel	154
15.5 Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß	154
15.6 Allgemeine Versuchsbeschreibungen	155
15.6.1 1-Aryl-2-propanone <u>24</u>	155

	Seite
15.6.2 N-Phenyl-azomethine <u>25</u>	156
15.6.3 1,3-Diimine	157
15.6.4 Nickelkomplexe <u>13</u> bis <u>18</u>	159
15.7 Darstellung der verwendeten Imidsäure-Derivate <u>39</u>	160
15.8 Darstellung wichtiger Reaktionskomponenten	163
15.9 β -Oxo-enamine <u>5</u> und der Nickelkomplex <u>12a</u>	164
15.10 1,3-Diimine <u>6</u> und deren Nickelkomplexe <u>13</u>	169
15.11 1,3-Diimine <u>7</u> und deren Nickelkomplexe <u>14</u>	182
15.12 1,3-Diimine <u>8</u> und deren Nickelkomplexe <u>15</u>	187
15.13 1,3-Diimine <u>9</u> und deren Nickelkomplexe <u>16</u>	198
15.14 1,3-Diimine <u>10</u> und deren Nickelkomplexe <u>17</u>	209
15.15 1,3-Diimine <u>11</u> und deren Nickelkomplexe <u>18</u>	254
16. Literaturverzeichnis	282
17. Anhang ^{a)}	

a) Im nicht gedruckten Anhang, der im Institut für Organische Chemie der Universität München einzusehen ist, befinden sich die Tabellen 6-20, 22-42, 44-46, 48, 49 und 51-54 (Hinweise in Kap. 15.).

1. Einleitung und Problemstellung

Bei den meisten chemischen Verbindungen verschwindet der Drehimpuls der Elektronen (Spin) und damit ihr magnetisches Dipolmoment infolge der Absättigung entgegengesetzt gerichteter Spins (Pauli-Prinzip); sie sind demgemäß diamagnetisch. Paramagnetischen Verbindungen fehlt diese vollständige Absättigung; ungepaarte Elektronenspins richten dann die z-Komponente ihres Dipols unter dem Einfluß eines äußeren Magnetfeldes bevorzugt in Richtung z dieses Magnetfeldes (α -Spin, Spinquantenzahl $S_z = -1/2$), weniger häufig entgegen (β -Spin, Spinquantenzahl $S_z = 1/2$) aus. Der bei unvollständiger Absättigung resultierende Magnetismus hat Bedeutung für die kernmagnetischen Resonanzspektren. Wesentlichen Einfluß übt hierbei die Antreffwahrscheinlichkeit der Elektronen aus, die an jeder Stelle des paramagnetischen Moleküls einen bestimmten Wert besitzt. Als Spindichte ρ_i bezeichnet man die Dichtedifferenz von Elektronen mit α - und β -Spin. Überwiegen an einer Stelle i die Elektronenspins in Richtung des äußeren Magnetfeldes (α -Spins), so spricht man von positiver Spindichte; dominieren die dem Magnetfeld entgegengerichteten β -Spins, so liegt negative Spindichte vor. Die Wechselwirkung zwischen dem mit dem Elektronenspin verknüpften magnetischen Dipolmoment und den magnetischen Momenten entsprechender Atomkerne (^1H , ^{13}C , ^{19}F) ruft eine paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebung $\Delta H_i/H_0$ hervor (Abschnitte 5.3 und 6.1). Dieses Phänomen wurde beispielsweise an den Nickelkomplexen 1-4 bereits untersucht.

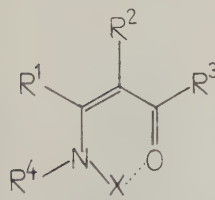
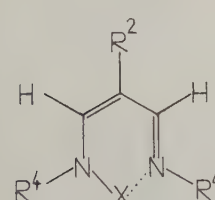
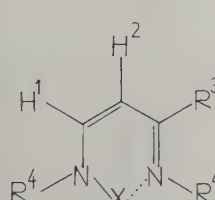
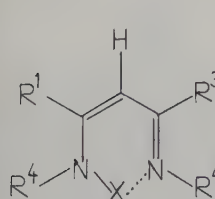


Hier überträgt das zentrale Nickelatom Spindichte auf die Liganden und die beobachteten ^1H -NMR-Verschiebungen sind ein Maß der Spindichtenverteilung. Allerdings ist die Größe der ge-

messenen Spindichten kein direktes Maß der Antreffwahrscheinlichkeit der ungepaarten Elektronen, wie sie sich etwa in der Einelektronen-Näherung aus den Koeffizienten des halbgefüllten Molekülorbitals ergäbe. Vielmehr vermögen die ungepaarten Elektronen auch Elektronenpaare aus gefüllten Schalen partiell zu entkoppeln, so daß sich deren Molekülorbitale an der Spinfortleitung beteiligen können. Solche Korrelationseffekte lassen sich mit einfachen quantenmechanischen Näherungsverfahren nur sehr grob beschreiben. Dennoch ergaben sich für die Aminotroponiminato-Komplexe 1 und die Salicylaldehydiminato-Komplexe 2 aus den ^1H -NMR-Verschiebungen erstaunlich gute Übereinstimmungen mit den durch Spinübertragung über das π -Orbitalgerüst berechneten Werten, als man die Komplexe in grober Näherung als π -Radikale der Liganden idealisierte ¹⁾. Dies muß aber heute als zufällige Übereinstimmung gelten. Neben anderen konnte Polzer ²⁾ an den Komplexen 4 zeigen, daß die Spinfortleitung in σ -Orbitalen nicht vernachlässigt werden darf. Es gelang bisher nicht, ausgehend von theoretischen Kalkulationen, die verschiedenartigen Ursachen dieser Verschiebungen $\Delta H_1/H_0$ in restlos befriedigender Weise zu separieren ³⁾. Ich nahm mir daher bei meinen Untersuchungen vor, verschiedene Spinübertragungsmechanismen durch experimentelle Meßergebnisse gegeneinander abzugrenzen. Zur Messung schienen mir, aufbauend auf Ergebnissen von Polzer, die ^1H -NMR-Resonanzen der Nickelkomplexe 13-18 (Tab. 1) aus folgenden Gründen besonders vorteilhaft:

- a) Die ausgewählten Komplextypen 13-18 sind voll paramagnetisch. Gleichgewichte mit einer diamagnetischen Konfiguration, wie sie bei den Komplexen 1-3 auftreten, liegen in keinem Fall vor (vgl. Abschnitt 7.3). Solche Gleichgewichte würden die Interpretation der NMR-Verschiebungen zusätzlich erschweren.
- b) Die magnetische Wechselwirkung zwischen Nickel und Liganden ist nicht abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Komplexe. Molekulare Assoziationen wie bei 2 und 3 scheiden damit aus (Abschnitt 5.5). Auch Lösungsmittel und Donorzusätze (Mesitylen, Tetralin bzw. Amine, Dioxan) haben keinen Einfluß auf die magnetischen Eigen-

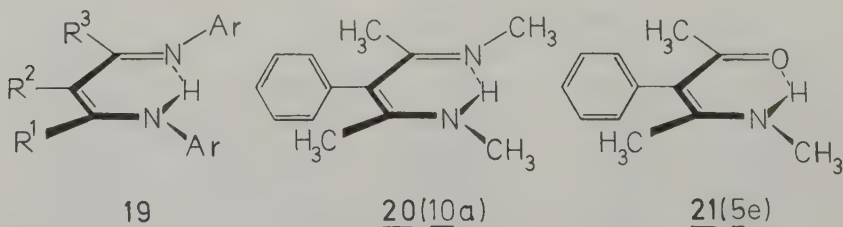
Tabelle 1: Untersuchte β -Oxo-enamine und 1,3-Diimine sowie deren Nickelkomplexe

Strukturtyp	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
 5 (X=H) 12 (X=Ni/2)	a CH₃ b tC₄H₉ c CH₃ d CH₃ e CH₃	H H CH₃ CH₃ C₆H₅	CH₃ tC₄H₉ CH₃ CH₃ CH₃	CH₃ C₆H₅ CH₃ C₆H₅ CH₃
 6 (X=H) 13 (X=Ni/2)	a b c d e f g	SO-C₆H₅ SO₂-C₆H₅ CH=N-C₆H₅ CH=O CH=N-C₆H₂(o,p)D₃ C=N-C₆H₅ C-C₂H₅ CO-C₂H₅		C₆H₅ C₆H₅ C₆H₅ C₆H₅ C₆H₂(o,p)D₃ C₆H₅ C₆H₅
 7 (X=H) 14 (X=Ni/2)	a b c		C₂H₅ tC₄H₉ C₆H₅	C₆H₅ C₆H₅ C₆H₅
 8 (X=H) 15 (X=Ni/2)	a b c d e f	CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ tC₄H₉ C₆H₅	CH₃ CH₃ CH₃ CH₃ tC₄H₉ C₆H₅	CH₃ C₂H₅ C₆H₅ C₆H₃(mCH₃)₂ C₆H₅ C₆H₅

schaften meiner Komplexe.

- c) Die Symmetrie der Komplexe 13, 15 und 17 reduziert die Zahl der zu messenden NMR-Resonanzen und erleichtert damit eine schnelle und sichere Zuordnung. Neu hinzukommende chem. Verschiebungen in den Komplexen 14, 16 und 18 lassen sich dann durch Vergleich ebenfalls eindeutig festlegen (Abschnitt 5.4).
- d) Gegenüber der für ähnliche Studien oft herangezogenen ESR-Spektroskopie besitzen die NMR-Verschiebungen paramagnetischer Nickelkomplexe als Sonde der Elektronenverteilung außerdem eine Reihe gewichtiger Vorzüge, die in Abschnitt 6.5 näher erläutert sind.

Als synthetisches Hauptproblem dieser Dissertation galt es, neue, hochsubstituierte Liganden 19 und 20 herzustellen. Polzer ²⁾ konnte die NMR-Verschiebungen der Nickelkomplexe 4 von "Malondianilen" mit konjugierten Arylsubstituenten R in winkelabhängige und winkelunabhängige Anteile aufschlüsseln. Zur Sicherstellung dieser Ergebnisse suchte ich analoge Komplexe, in denen der Arylrest R orthogonal zum π -System des Liganden steht.



1,3-Dianile 19, bei denen keiner der Substituenten Wasserstoff ist, waren bislang aber ebenso unbekannt wie das 1,3-Diimin 20 mit aromatischem Rest R^2 . Während für 20 nur die Darstellung des β -Oxo-enamins 21 modifiziert werden mußte, erzwang die Darstellung von 19 ein neues Syntheseprinzip (Kap. 3.).

Nach Überwindung der präparativen Schwierigkeiten mußte eine

ausreichende Zahl von Substituenten R^{1-4} in die verschiedenen Komplextypen eingebaut werden, um deren chem. Verschiebungen richtig zuordnen zu können. Außerdem waren eine eindeutige Separation und Interpretation der beobachteten Substituenteneinflüsse nur bei systematischer Variation der Ligandenstruktur zu erreichen. Hierbei gelang es dann auch, Rotations- oder Inversionsbarrieren des Nickelatoms und verschiedener Substituenten zu berechnen oder abzuschätzen, sowie mannigfaltige empirische Zusammenhänge aufzuzeigen. Letzteres gewann besonders deshalb an Gewicht, weil die publizierten und die selbst durchgeführten MO-Kalkulationen mit den erhaltenen Meßergebnissen oft nur begrenzt übereinstimmen.

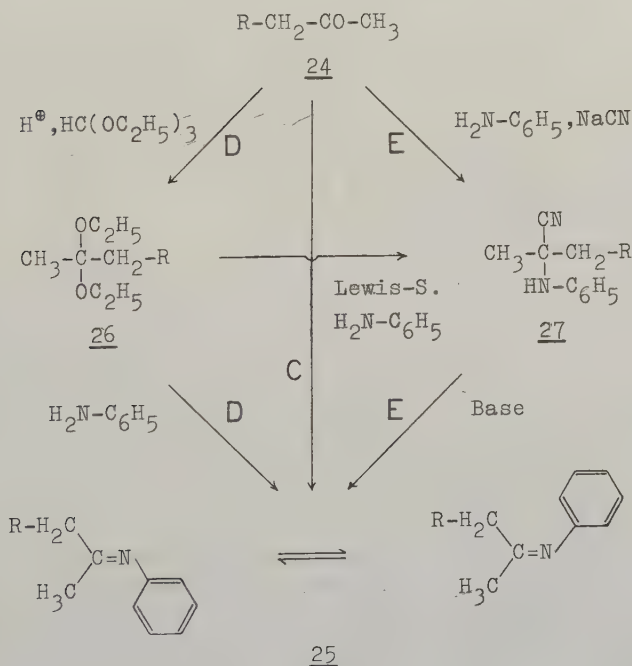
2. Synthesen und Eigenschaften wichtiger Zwischenprodukte

2.1 Arylpropanone 24 ($R=\text{Aryl}$, Schema 1)

Viele der benötigten Arylacetone 24 sind schwer zugänglich oder noch nicht bekannt. Nach meiner Erfahrung lassen sie sich am besten aus Arylessigsäuren 22 (Verfahren A_1 , A_2) oder Arylbromiden (Verfahren B) herstellen.

Arylessigsäuren 22 werden mit Essigsäureanhydrid acetyliert und zu den Ketonen 24 decarboxyliert. Wenn dieses Verfahren A_1 bei sterisch behinderten Arylresten versagte, wählte ich die Variante A_2 über das Säurechlorid, das mit Ethoxymagnesio-malonester auch dann noch 24 liefert. Bei den Arylbromiden reagieren die Grignardverbindungen 23 mit 1-Chlor-2-propanon unter anschließender Umlagerung nach Tiffeneau ⁴⁾ zu 24. Gehinderte Arylmagnesiumbromide 23 werden mit Methyloxiran zu 1-Aryl-2-propanolen umgesetzt und diese mit Chrom-(VI)-oxid zu 24 oxydiert. Die Arylacetone 24 sind meist farblose Flüssigkeiten; sie lassen sich durch ihre IR- und NMR-Spektren gut charakterisieren.

Schema 2: Darstellung der N-Phenyl-azomethine 25



2.2 N-Phenyl-azomethine 25 (Schema 2)

Am einfachsten gelingt die Synthese aus Keton 24 und arom. Amin mit kat. Mengen Zinkchlorid oder Titan-tetrachlorid in absol. Benzol, Toluol oder Xylol (Verfahren C). Das dabei entstehende Wasser wird durch azeotrope Destillation am Wasserabscheider abgetrennt und ermöglicht eine bequeme Reaktionskontrolle. Neuerdings haben sich auch Molekularsiebe ($5\text{\AA}$) als wasserbindendes Mittel bewährt ^{5,6}. Nach Hoch ⁷) (Verfahren D) wird aus Diethylacetalen 26 und arom. Aminen (manchmal in Gegen-

wart von etwas Zinkchlorid) Ethanol abdestilliert, wozu eine Reaktionstemperatur von 100-180° erforderlich ist.

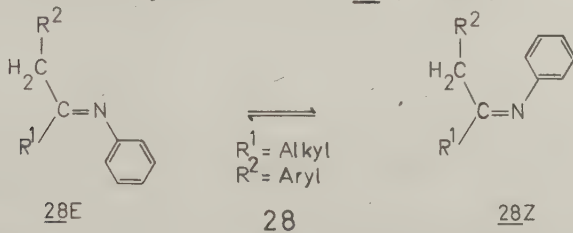
Die beiden genannten Verfahren sind nur bedingt anwendbar. Mehrmals erwies sich die Lage der Kondensationsgleichgewichte als so ungünstig, daß nur Ausgangsprodukte isoliert wurden, während unter schärferen Reaktionsbedingungen Nebenreaktionen eintraten. Bei der dann nötigen Destillation im Hochvakuum zersetzten sich die Schiffbasen 25 größtenteils. In solchen Fällen bewährte sich die Synthese über die kristallinen α -Anilidonitrile 27 (Verfahren E) ^{8,9}). Ethanolische Ethylatlösung liefert daraus unter milden Bedingungen 50-95% der Azomethine 25, die häufig auch ohne Destillation analytisch rein anfallen.

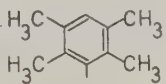
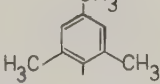
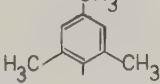
Die Schiffbasen 25 sind meist hellgelbe, hochviskose Flüssigkeiten, die im Kühlschrank unter Stickstoffatmosphäre mehrere Wochen haltbar sind, mit Feuchtigkeit schnell zu den Ketonen 24 hydrolysieren und an der Luft dunkelrote Harze bilden. In polaren und unpolaren Solventien lösen sie sich gut. Die CN-Absorption erscheint im IR-Spektrum um 1648cm^{-1} , das Elektronenspektrum weist zwei Maxima bei 275-285nm ($\log \epsilon$ 3.25-3.65) und 228-240nm ($\log \epsilon$ 4.0-4.3) auf.

Mit der NMR-Spektroskopie läßt sich - analog zu bereits bekannten N-substituierten Azomethinen - die E/Z-Isomerie der N-Phenyl-azomethine 25 leicht nachweisen, weil die Inversion des Arylrestes langsam erfolgt. So zeigt das Kernresonanzspektrum des Acetonanils 25 (R=H) in Tetrachlormethan zwei Methylgruppen gleicher Intensität ^{10,11}), deren unterschiedliche chem. Verschiebungen ($\Delta\delta=0,37\text{ppm}$) durch den Anisotropieeffekt ¹²⁾ des Phenylrestes zustande kommt.

Im Pinakolonanil 28 ($R^1=t\text{C}_4\text{H}_9$, $R^2=\text{H}$) zwingt die sperrige tert-Butylgruppe den Aromaten ganz auf die ihr entgegengesetzte Seite, so daß beide Alkylreste im NMR-Spektrum nur als einzelne Singulets erscheinen. Bei einer in Tabelle 2 aufgeführten Auswahl der von mir dargestellten Anile 28 kann die N-Phenylgruppe auch dem arom. Substituenten R^2 zugewandt sein (28Z), wobei wachsende Raumerfüllung des Arylrestes R^2 das Gleichgewicht zugunsten von 28E verändert.

Tabelle 2: E/Z-Gleichgewichte und Anisotropieeffekte $\Delta\nu$ [Hz] bei N-Phenyl-azomethinen 28 (60 MHz)



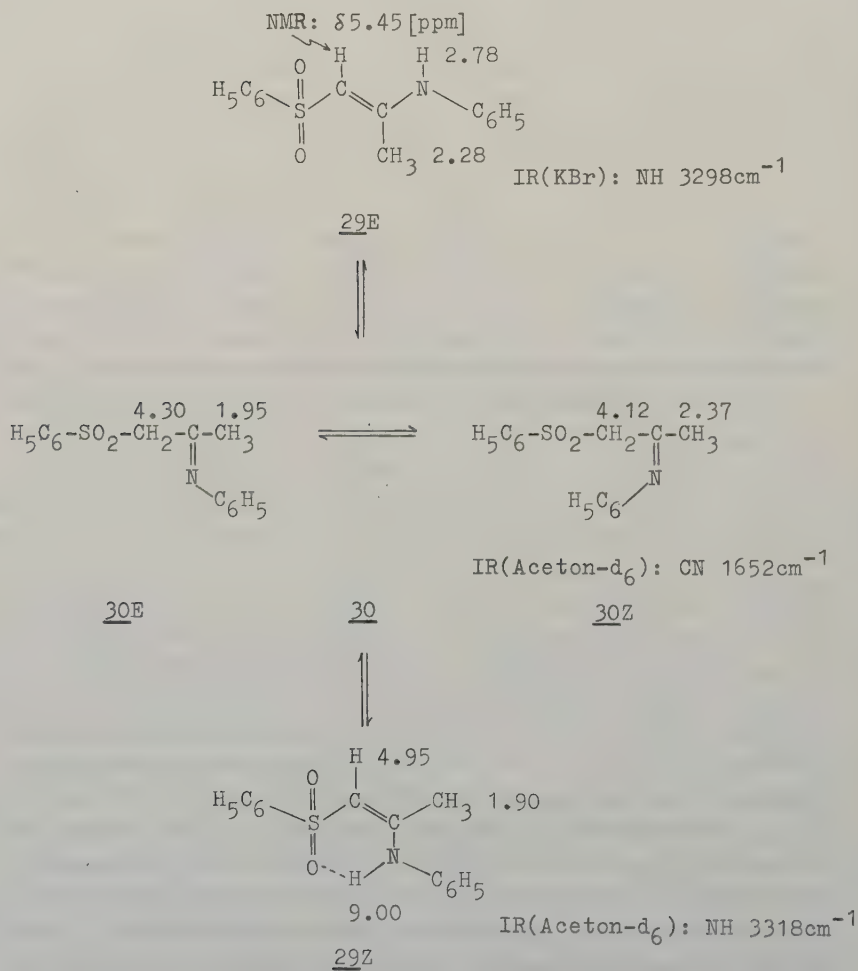
R^1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
R^2					
$\Delta\nu_{CH_3}$	24	20	10	11	11
$\Delta\nu_{CH_2}$	17	17	20	19	19
E:Z	84:16	80:20	75:25	72:28	72:28

R^1	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_2H_5
R^2					
$\Delta\nu_{CH_3}$	22	21	21	21	11
$\Delta\nu_{CH_2}$	13	14	13	14	14
E:Z	70:30	70:30	70:30	61:39	32:68

$$\Delta\nu_{CH_3} = \nu_{CH_3}(Z) - \nu_{CH_3}(E) \text{ [Hz]} ; \quad \Delta\nu_{CH_2} = \nu_{CH_2}(E) - \nu_{CH_2}(Z) \text{ [Hz]}$$

Im NMR-Spektrum erkennt man 28E an einer Hochfeldverschiebung der Methylprotonen (R^1) und an einer Tieffeldverschiebung der Methylenprotonen gegenüber den Resonanzen des entsprechenden Ketons 24, während für 28Z die Resonanzsignale in entgegengesetzter Feldrichtung verschoben sind. Diese unterschiedlichen Verschiebungen innerhalb einer Gruppe sind wie beim Acetonanil auf den Anisotropieeffekt des N-Phenylrestes zurückzuführen, wobei ihre Verschiebungsdifferenz (s. Tab. 2) vom Diederwinkel θ zwischen den Ebenen der CN-Doppelbindung und des Anilinoestes abhängen soll ¹³⁾. Substituenten am Arylrest R^2 haben darauf keinen Einfluß. Eine teilweise Umlagerung der Anile 28 zu Ena-

Schema 3: Tautomerisierung des kristallinen Enamins 29E in Aceton- d_6 bei $+25^\circ$



maßen konnte nicht festgestellt werden. Lediglich mit $R^2 = \text{Phenylthio-}$, Phenylsulfoxy- oder Phenylsulfonyl in 28 fand ich solche Tautomerisierungen (Schema 3). Das kristallin isolierte Enamin 29E (ohne intramolekulare Wasserstoffbrücke, vgl. NMR- und IR-Daten) lagert sich in Aceton- d_6 über die Schiffbasen 30E, 2 in das Enamin 29Z (mit intramolekularer Wasserstoffbrücke laut NMR und IR) um, wobei sich nach 48 Stunden ein stabiles Gleichgewicht von 29E:30E:30Z:29Z=30:43:7:20 einstellt. Die Zugabe von überschüssigem Deuteriumoxid führt zu sofortigem H/D-Austausch nur am Enamin 29E und bewirkt anschließend durch das stärker polare Medium eine vollständige Verschiebung aller Gleichgewichtskonzentrationen zugunsten von 29E innerhalb von fünf Tagen. Diese langsamen Isomerisierungen lassen sich mit der IR- und NMR-Spektroskopie gut verfolgen.

3. Synthesen der 1,3-Diimine 6-11

Für die Darstellung der Diimine 6-11 gibt es bei entsprechender Variation der Substituenten R^{1-4} kein allgemein gültiges Verfahren. Je größer die Substituenten R^{1-3} werden, umso schwieriger wird die Synthese. Diimine 10, von denen keiner der drei Reste R^{1-3} Wasserstoff ist, waren deshalb bislang unbekannt.

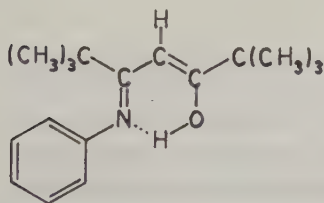
3.1 Aus 1,3-Diketonen 31 (Verfahren F, Schema 4)

Scheibe ¹⁴⁾ konnte das "Dianil" 8c des Acetylacetons durch säurekatalysierte Kondensation mit Anilin erhalten. Anderen Autoren ^{15), 16)} gelang die Darstellung über das Immoniumsalz 32 des entsprechenden β -Oxo-enamins 5, doch scheitern diese Kondensationen bei höher substituierten 1,3-Diketonen. So liefern substituierte Acetylacetone 31 ($R^2 \neq H$) oder Dipivaloylmethan 31 ($R^1 R^3 = tC_4H_9$, $R^2 = H$) mit Anilin zwar die β -Oxo-enamine 5; deren weitere Umsetzung mit Anilin in Gegenwart von Protonen, Alkylierungsmitteln oder Lewis-Säuren führt aber stets zu Chinolinen 33. Bei diesem bereits von Beyer ¹⁷⁾ und Combes ¹⁸⁾ entdeckten Weg bilden sich die Chinoline wahrscheinlich durch intramolekulare, elektrophile aromatische Substitution in 32a. Nur beim Dimedon erfolgt die Dianilbildung glatt ¹⁹⁾, weil ein

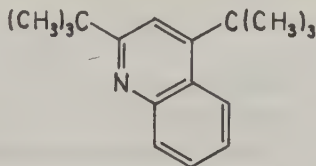
Ringschluß sterisch nicht möglich ist. Wahrscheinlich begünstigen sperrige Reste R^{1-3} die für den Ringschluß optimale Hufeisen-Konformation 32a, weshalb die Dianilbildung nicht zum Zug kommt.

Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Abriß über die Variationen meiner Versuchsführung:

- a) Das noch unbekannte Monoanil 5b wurde aus Dipivaloylmethan und Anilin bereitet. Es liegt zu 75% in der Keto- und zu 25% in der Enolform 5b vor und bildet keinen Nickelkomplex.

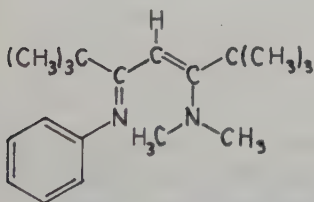


5b

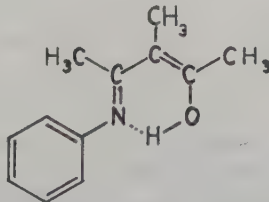


34

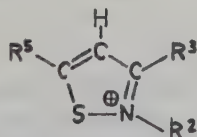
Seine Umsetzung mit Anilin-hydrochlorid oder Anilin/Zinkchlorid lieferte stets nur das Chinolin 34. Zum gleichen Produkt führte das mit Triethyloxonium-tetrafluorborat O-alkylierte 32 ($R^1=R^3=tC_4H_9$, $R^2=H$, $R^4=C_6H_5$, $X=C_2H_5$) bei anschließender Behandlung mit Anilin. Aus Tetrakis(dimethylamino)-titan und 5b erhielt ich nach Weingarten ²⁰⁾ das Enamin 35, das mit Anilin-hydrochlorid oder Anilin/Titantetrachlorid aber-



35



5d

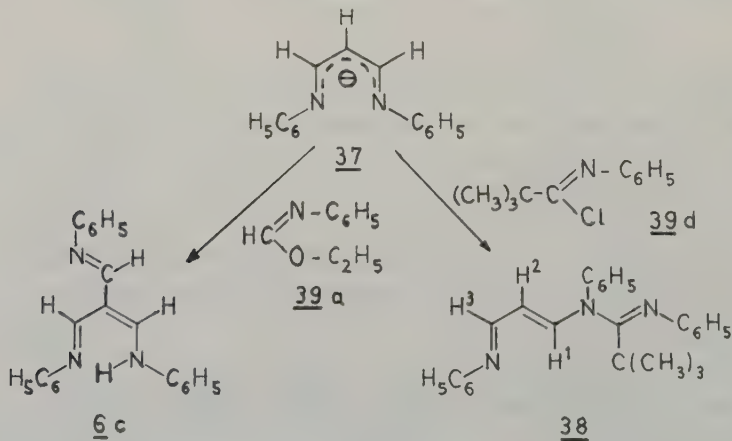


36

mals 34 lieferte. Versuche, das zu 5b analoge Mesidin-Derivat herzustellen und damit den Ringschluß zu blockieren, schlugen fehl.

b) Das bereits bekannte Monoanil 5d des 3-Methyl-acetylacetons liegt in reiner Enolform vor. Es cyclisiert mit Dimethylsulfat oder mit Anilin-hydrochlorid zum ebenfalls bekannten 2,3,4-Trimethyl-chinolin 33 ($R^{1-3}=CH_3$), während die beim Acetylaceton selbst erfolgreiche Umsetzung mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat und Anilin unbekannte Produkte lieferte. Von Isothiazoliumsalzen 36 kennt man den umgekehrten Fall, daß Substituenten in 3- und 5-Stellung die Ringöffnung verhindern, während unsubstituierte Salze mit Anilin glatt zu Malondianilen 6 ($R^2=H$, $R^4=C_6H_5$) reagieren ²¹⁾.

Da die Darstellung des zu 5d analogen 2,4,6-Trichloranilin-Derivats mißlang, konnte ich den Ringschluß auch hier nicht blockieren. Alle Ergebnisse zeigen somit, daß man von 1,3-Diketonen 31 nicht zu höher substituierten Dianilen 10 ($R^{1-3}=H$, $R^4=Aryl$) gelangen kann. Nur aliphatische primäre Amine, bei denen eine Chinolinbildung nicht möglich ist, sind daher für dieses Syntheseverfahren geeignet.



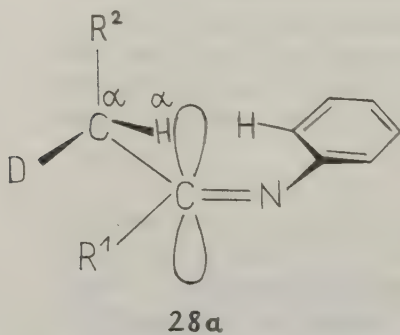
c) Die direkte Alkylierung am C^3 -Kohlenstoffatom des Acetylaceton-dianils 8c mit Methyljodid in Gegenwart von K_2CO_3 schlug schließlich ebenso fehl wie die Bromierung mit Brom oder N-Brom-succinimid. Auch das mit etherischer Methyl-lithiumlösung hergestellte Anion des Acetylaceton-dianils 8c ließ sich nicht am C^3 -Kohlenstoff methylieren. Nur die Umsetzung des Malondianil-Anions 37 mit N-Phenyl-formidsäure-

re-ethylester 39a in Ether führte nach fünf Tagen Reaktionszeit zu bescheidenen 5.5% des C-acylierten Trianils 6c, während mit N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d das Amidin 38 entstand. Die chem. Verschiebungen der Protonen H^{1-3} und die Größe ihrer Kopplungskonstanten $J(H^2, H^3) = 9.4\text{Hz}$ und $J(H^1, H^2) = 14.5\text{Hz}$, deren Zuordnung durch Doppelresonanzversuche sichergestellt wurde, bestätigen die obige Konformation 38 in Tetrachlorkohlenstoff. Die Konstitution von 38 wurde schließlich durch die bei der sauren Hydrolyse entstehende Pivalinsäure bewiesen.

3.2 Aus Azomethinen 40 (Verfahren G, Schema 5)

Die Darstellung persubstituierter N-Aryl-diimine 10 muß von einem ganz anderen Konzept ausgehen als bei den obigen Versuchen. Einen Weg dorthin weisen die Arbeiten von Short ²²⁾, Marekov ²³⁾, Stork ²⁴⁾, Wittig ²⁵⁻²⁷⁾ und Reiff ²⁸⁾, wonach sich die Anionen 41 der Azomethine 40 ($R^4 = \text{Alkyl, Aryl}$) alkylieren und acylieren lassen. Die Anionenbildung gelingt bei zusätzlicher Resonanzstabilisierung durch den Rest R^2 am einfachsten mit etherischer Methyllithiumlösung, da hiermit nur sehr langsam Addition an die CN-Doppelbindung eintritt und die Methanfreisetzung eine bequeme Dosierung gestattet. Katalytische Zusätze ²⁵⁾ von N,N-Diisopropylamin ermöglichen die Metallierung auch ohne stabilisierenden Rest R^2 ; in besonders hartnäckigen Fällen ist ein Moläquivalent Diisopropylamin erforderlich. So reagiert Pinakolonanil 40 ($R^1 = tC_4H_9$, $R^2 = H$, $R^4 = C_6H_5$) bei Raumtemperatur nicht mit tert-Butyllithium, Methyllithium oder Methylmagnesiumjodid. Mit Natriummethylat in O-Deuteromethanol findet kein H/D-Austausch statt, obwohl nach Bianchetti ²⁹⁾ hier eine Tautomerisierung zum Enamin zu erwarten ist; Butyllithium addiert sich an die CN-Doppelbindung. Erst die mehrstündige Behandlung mit einem Moläquivalent Lithium-diisopropylamid führt zum Anion 41 des Pinakolonanils, das in deuterierter Form nachgewiesen wurde. Hier und in den weiter untersuchten Fällen zeigen die Kernresonanzspektren der deuterierten Anile 40 ($R^4 = C_6H_5$) die erwartete Intensitätsabnahme der α -Protonen; die H/D-Kopplung ließ sich dabei allerdings nicht auflösen. Kopplungskonstanten der geminalen α -Wasserstoffatome in

Azomethinen 40 sind nicht bekannt. Nach Sternhell ³⁰⁾ sollte aber die Kopplung von Methylenprotonen benachbart zu einem sp^2 -Kohlenstoff nur etwa 10.5 bis 13.5 Hz betragen, wenn der Diederwinkel zwischen dem π -Orbital und den $C^{\alpha}H^{\alpha}$ -Bindungen



um 60° beträgt. Eine solche Konformation scheint für Anile 28a durchaus bevorzugt zu sein, da sie die geringsten Repulsionen zwischen den Resten R^1 und R^2 und der Anilino-Gruppe hervorruft. Daß die erwartete H/D-Kopplung von ca. 1.7 Hz nicht aufgelöst erscheint, bleibt trotzdem schwer erklärlich.

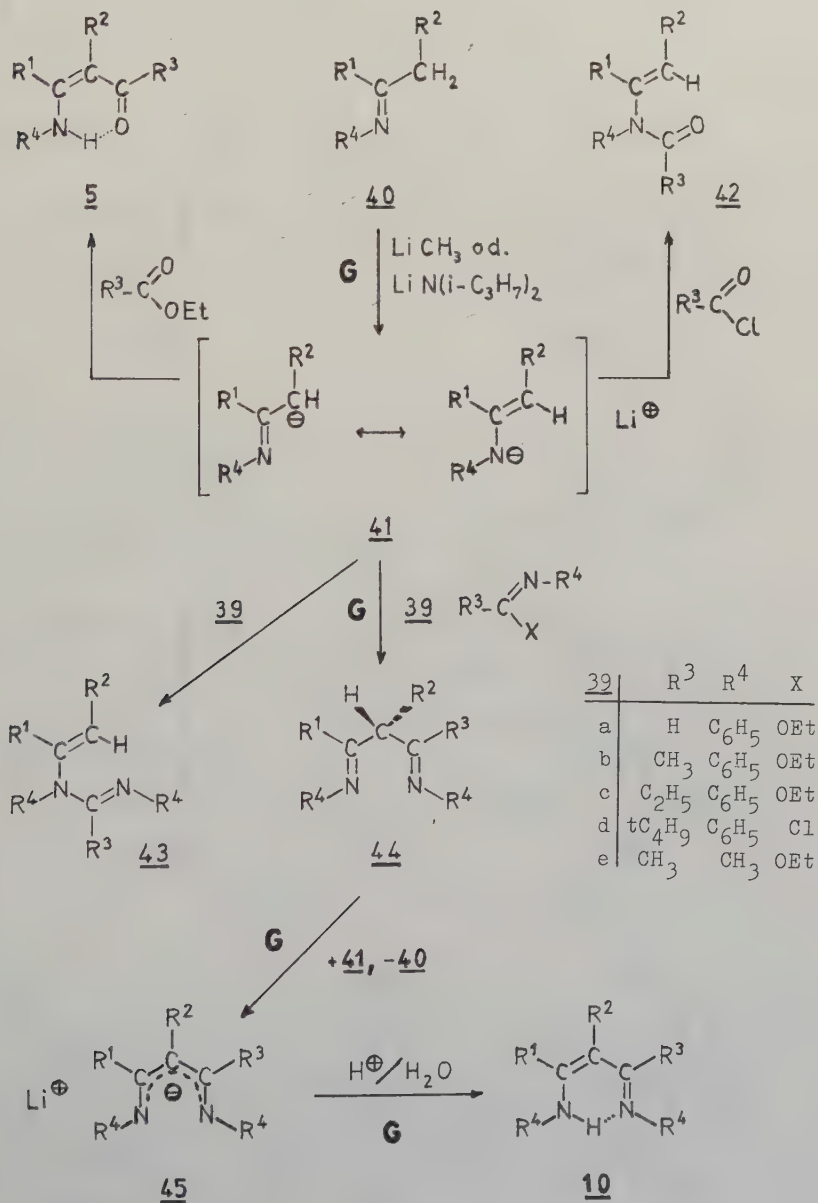
Zur Metallierung von Azomethinen werden von Wittig ³¹⁾ außerdem noch Kaliumamid in flüssigem Ammoniak und Lithiumpiperidid genannt. Natriumamid ist ungeeignet, weil es erst bei höheren Temperaturen wirkt ^{24, 32)}.

Azomethin-Anionen 41 gehen keine Selbstaddition mit den schwach elektrophilen Azomethinen 40 ein, sie sind aber nucleophil genug, um mit Säurederivaten zu reagieren. Ihr ambidenter Charakter wurde an mehreren Beispielen untersucht: Alkylierung ist sowohl am Kohlenstoff als auch am Stickstoff mit fast hundertproz. Reaktionslenkung möglich ³²⁾; Acylierung führt mit Carbonsäurechloriden in mäßiger Ausbeute zu Säureamiden 42 ²⁸⁾; Carbonsäureester oder -amide ergeben β -Oxo-enamine 5 ²⁹⁾.

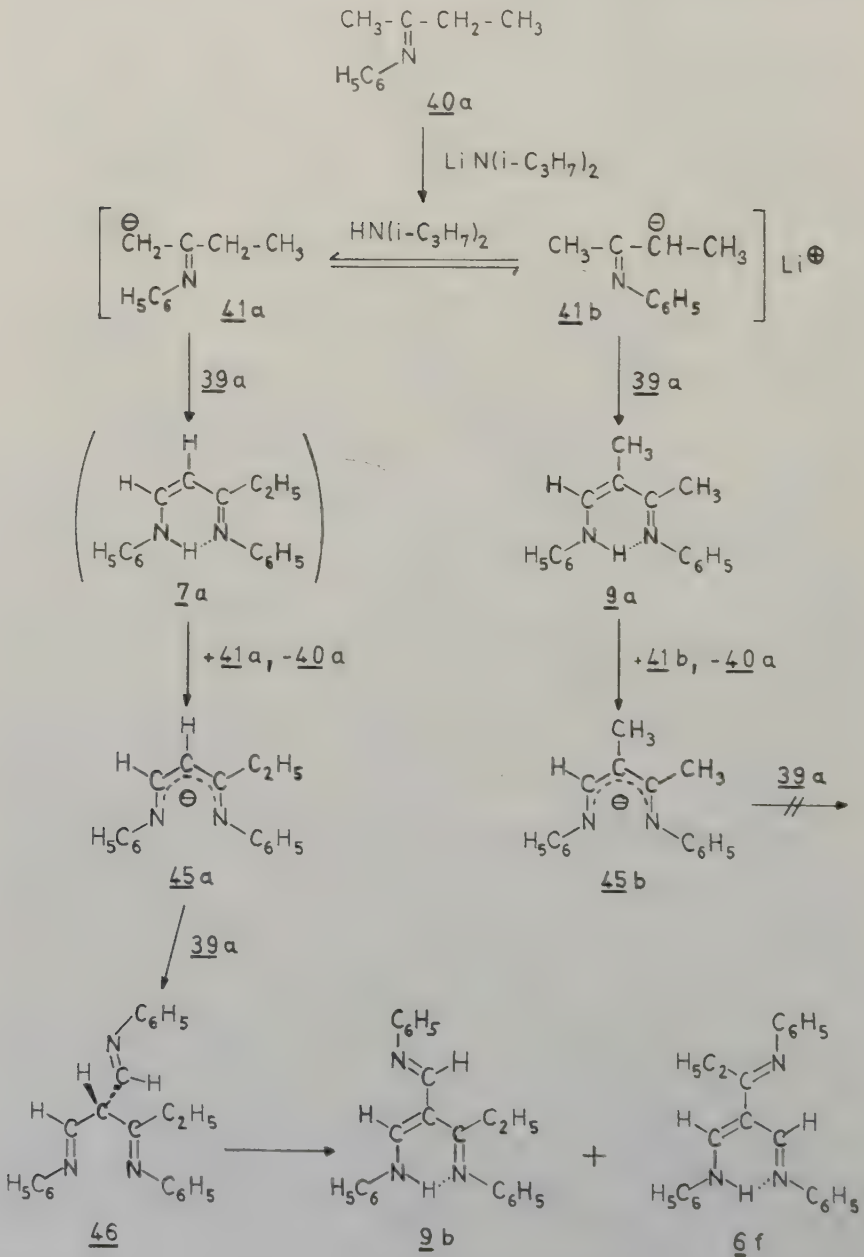
Mit den von mir als Acylierungsmittel verwendeten Imidsäureestern 39b,c und Imidchloriden 39 ($X=Cl$, Schema 5) reagieren die Anionen 41 unter C-Verknüpfung glatt zu den Dianilen 10 ($R^4=Aryl$); Zwischenstufen dürften 44 und 45 sein. Nur das Anion des Cyclohexanon-anils bildete mit Fivalimidchlorid 39d unter N-Verknüpfung das Amidin 43 ($R^1/R^2=(CH_2)_4$, $R^3=tC_4H_9$, $R^4=C_6H_5$).

Ein Gemisch isomerer Diimine 10 kann aus unsymmetrischen Azomethinen 40 entstehen, deren Deprotonierung beiderseits der Iminogruppe gleichermaßen möglich ist (Schema 5). So geschieht

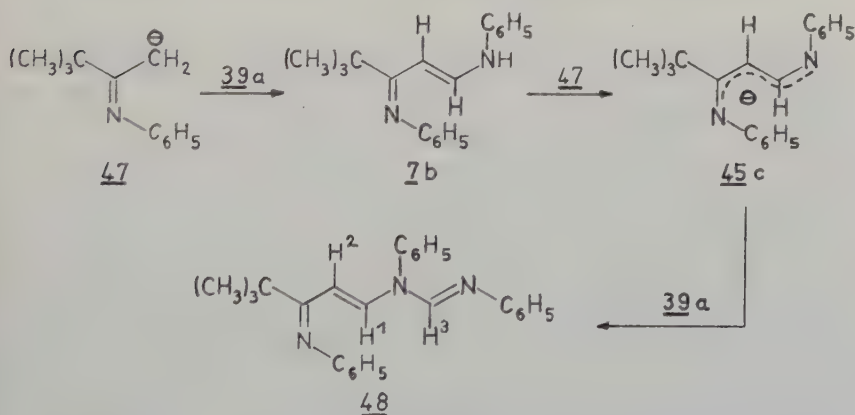
Schema 5: Verfahren G zur Darstellung hochsubstituierter
1,3-Diimine 10



Schema 6: Bildung isomerer Dianile aus 2-Butanonanil 40a



beim 2-Butanonanil 40a die Protonenabspaltung mit Methyllithium in Gegenwart einer geringen Menge N,N-Diisopropylamin hauptsächlich an der Methylgruppe, weil dort der Angriff des primär gebildeten Lithium-diisopropylamids vermutlich am schnellsten erfolgt; es entsteht das Anion 41a. Legt man dagegen ein ganzes Moläquivalent Lithium-diisopropylamid vor und tropft das Anil 40a langsam zu, so beschleunigt möglicherweise das bei der Anionenbildung 41a in größeren Mengen freigesetzte Diisopropylamin die Tautomerisierung von 41a zu 41b; dieses verglichen mit 41a nucleophilere Anion 41b sollte dann bevorzugt weiterreagieren. Tatsächlich liefert die Acylierung mit Formimidsäure-ester 39a für beide Fälle unterschiedliche Produktverhältnisse der Dianile 7a und 9a (Schema 6), wobei die Metallierung mit äquimolaren Mengen Lithiumamid hauptsächlich zu 9a führt. Die entstandenen Dianile werden von den stärker basischen Anil-Anionen 41a und 41b (Carbanionen-basen) unter Rückbildung des Anils 40a in die Dianil-Anionen 45a und 45b übergeführt; 45a reagiert durch erneute Acylierung mit 39a zum "Trianil" 46 weiter, dessen Isomerisierung dann ein Gemisch von 6f und 9b im Verhältnis 3:1 liefert.



Ein analoges Reaktionsverhalten zeigt das strukturverwandte Anion 45c, das nach seiner Bildung aus 47 ebenfalls mit 39a weiterreagiert. Hierbei entsteht unter N-Acylierung das Amidin 48, da die C-Acylierung offenbar sterisch behindert ist.

In diesem Fall läßt sich die Amidinbildung 48 jedoch durch rechtzeitige Rückbildung des bei dem Schritt 7b und 47→45c verlorengegangenen Pinakolonanil-Anions 47 mit Methyllithium verhindern; setzt man nämlich in Abständen von ca. 20 Stunden erneut Methyllithium zu, so verbraucht zurückgebildetes 47 den Imidester 39a vor der Umsetzung zu 48.

Das Anion 45b reagiert wie auch alle anderen nach diesen Verfahren hergestellten Dianil-Anionen 45 nicht mit Formimidsäure-ester 39a weiter.

Die Grenzen dieser neu entwickelten Synthese zeigten Azomethin-Anionen 41, deren Nucleophilie durch Nachbargruppen wie $R^2=O-C_6H_5$, $SO-C_6H_5$ oder $SO_2-C_6H_5$ so weit herabgesetzt ist, daß sie mit Imidestern 39 ($X=OC_2H_5$) oder Imidchloriden 39 ($X=Cl$) nur noch extrem langsam oder überhaupt nicht mehr reagieren.

Insgesamt ermöglicht diese neue Synthese mit gut zugänglichen Bausteinen die Darstellung einer breiten Palette von persubstituierten Dianilen 10 und partiell substituierten Dianilen 7,8,9 und 11 (Tab.1).

3.3 Aus 1-Chlor-2-formyl-alkenen 49 (Verfahren H, Schema 7)

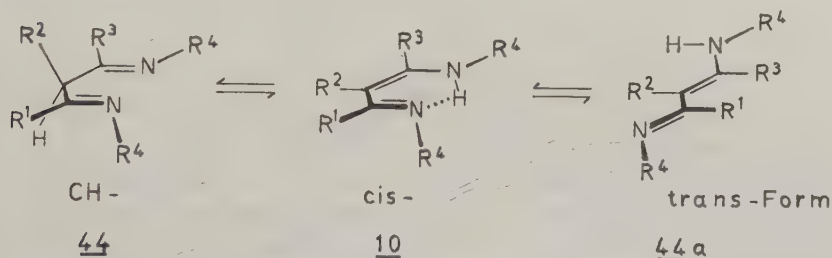
Für 1,2-substituierte Diimine 9 bewährt sich neben Verfahren G ein von Gagan und Lloyd beschriebener Weg ³³⁾. 1-Chlor-2-formyl-alkene 49, durch Vilsmeier-Formylierung von Ketonen hergestellt, reagieren mit Aminen bei Raumtemperatur glatt zu Diimin-hydrochloriden 50 ($X=Cl$). Verwendet man als Base Anilin, so kann schon bei gelindem Erwärmen die anschließende Kondensation zu Chinoliniumsalzen 51 eintreten. Da die Reste R^1 und R^2 dabei stets in 2- und 3-Position von 51 und nie in 3- und 4-Position wie in 51a zu finden sind, muß wohl 50 ($R^4=C_6H_5$) die für den Ringschluß optimale Konformation sein.

Dieses präparativ einfache Verfahren ist für die Verwendung primärer aliphatischer und aromatischer Amine gleichermaßen günstig.

4. Eigenschaften der 1,3-Diimine 6-11

Die N-Aryl-diimine 6-11 sind meist gut kristallisierbare, leichtlösliche und als Artverwandte der Cyaninfarbstoffe

intensiv gelb gefärbte Substanzen. Ihre IR-Spektren (KBr und CCl_4) haben charakteristische, scharfe Banden bei 1660-1635, 1598-1585, 1535-1525 und $1290\text{-}1250\text{cm}^{-1}$. Normalerweise wird keine scharfe NH-Streckschwingung beobachtet, weil die cis-Form 10 mit der intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Stickstoffatomen dominiert.

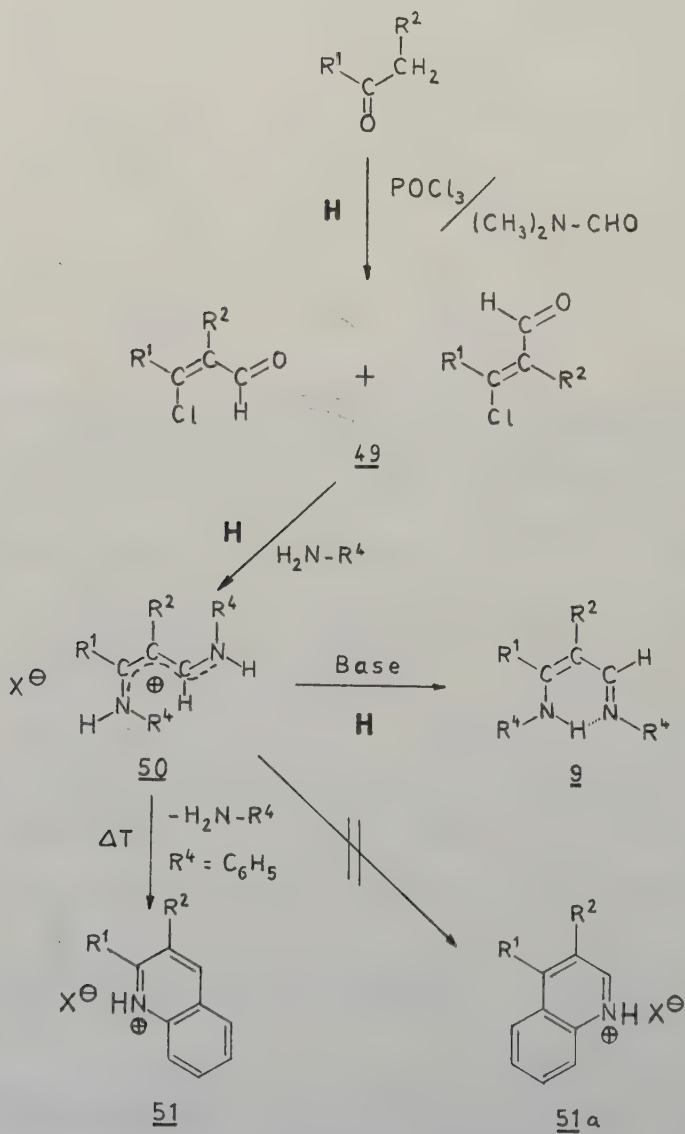


Diese Konformation geben auch die NMR-Spektren zu erkennen, die in inerten Lösungsmitteln (CCl_4 , CDCl_3) den Brückenwasserstoff als ein breites Tieffeldsignal ($\delta=10.0\text{-}14.0$ ppm) zeigen (vgl. Lit. ³⁴). Wird der intermolekulare NH-Austausch durch Temperaturerniedrigung eingefroren, so finde ich für das 2-substituierte Malondianil 6c ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) eine H/NH-Kopplung von 5.5Hz. Die Größe der Kopplungskonstante und die Aufspaltung des NH-Signals zu einem Triplett stimmen mit der cis-Form 10 gut überein. Die in Tetrachlorkohlenstoff beobachtete Kopplung $J(\text{H}^1, \text{H}^2)=6\text{Hz}$ des partiell substituierten Dianils 7c ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$) paßt ebenfalls gut zur cis-Form 10, während mit der tert-Butylgruppe in 7b ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{tC}_4\text{H}_9$) die Kopplung $J(\text{H}^1, \text{H}^2)=12.5\text{Hz}$ der trans-Form 44a erscheint. Seiffert ³⁵ gibt für das Malondianil 6 ($\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$) vergleichbare Kopplungskonstanten an.

Manchmal behindern Zahl und Größe der Reste R^{1-3} deren Anordnung in einer Ebene und erzwingen die tautomere CH-Form 44. Beispiele hierfür sind das Dianil 8e ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{tC}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2=\text{H}$) und Dianile 10 mit $\text{R}^{1-3}=\text{Alkyl}$; die Kombination von $\text{R}^3=\text{tC}_4\text{H}_9$ und R^2+H verhindert zudem aus sterischen Gründen eine Synthese der entsprechenden Nickelkomplexe.

Die N-Alkyl-diimine 8-10 sind farblos und lassen sich nur schwer kristallisieren. Ihre charakteristischen IR-Absorptionen liegen bei $1625\text{-}1605$, $1570\text{-}1545$ und $1360\text{-}1350\text{cm}^{-1}$, die NMR-Spektren

Schema 7: Verfahren H zur Darstellung 1,2-substituierter Diimine 9



zeigen den Brückenwasserstoff der cis-Form 10.

Aus den Elektronenspektren des Malondianils 6 ($R^2=H$, $R^4=C_6H_5$) wird für unpolare Solventien die cis-Form und für polare die trans-Form abgeleitet ^{36,37}), während Derivate des Acetylacetone-diimins 8 ($R^1=R^3=CH_3$) unabhängig von der Polarität des Solvens stets in der cis-Form vorliegen ³⁴). Die molaren Extinktionen der meisten N-Aryl-diimine 6-11 erlauben nach Lage (315-365nm unpolar, 335-352nm polar) und Größe ($\log \epsilon = 4.22-4.30$ unpolar, $\log \epsilon = 4.28-4.50$ polar) eine analoge Interpretation. N-Alkyl-diimine haben ihr längstwelliges Maximum bei 310-330nm.

Viele Diimine 6-11 bilden mit Perchlorsäure gut kristallisierende Monosalze, die zur Reinigung der Basen und als langlebige Lagerformen vorzüglich geeignet sind. Ihre IR-Spektren haben charakteristische Banden bei 3315-3270, 1645-1625, 1590-1540, 1320-1295 und 1100-1070 cm^{-1} . Die Kopplungskonstante $J(H^1, H^2) = 12.5 Hz$ der Hydrogenperchlorate 7b und 7c in Trifluoressigsäure spricht für die trans-Form 50 der Monosalze, die auch im Hydrochlorid des Malondianils 6 ($R^2=H$, $R^4=C_6H_5$) vorliegt ³⁹). Obwohl die beschriebenen Eigenschaften und Spektren nicht an der Konstitution der Dianile 6-11 zweifeln lassen, wurde ein Abbau als Stichprobe durchgeführt. Das nach dem neuen Verfahren G hergestellte Dipivaloylmethan-dianil 8e wurde zum Diketon 31 ($R^1=R^3=tC_4H_9$, $R^2=H$) verseift und durch Vergleich mit der authentischen Verbindung ^{39,40}) identifiziert.

5. Nickelkomplexe 13-18 der 1,3-Diimine 6-11

5.1 Darstellung der Nickelkomplexe

Zur Komplexbildung wurden die 1,3-Diimine 6-11 oder deren Hydrogenperchlorate eingesetzt. Auswahl und Erfolg eines Verfahrens hingen dabei maßgeblich von den Eigenschaften des darzustellenden Metallkomplexes ab.

N-Aryl-diimine 6-11 reagieren häufig glatt mit Nickelacetat in siedender Ethylatlösung, wobei die Komplexe kristallin ausfallen. Alternativ setzte ich die Dianile mit Methyllithium zu deren Lithiumsalzen 41 ($R^4=Aryl$) um und erhitzte mit Bis(tetraethylammonium)-tetrabromo-nickelat(II) in absol. Tetrahydrofuran. Gerade bei extrem säurelabilen Komplexen ist dieses aprotische Verfahren vorteilhafter.

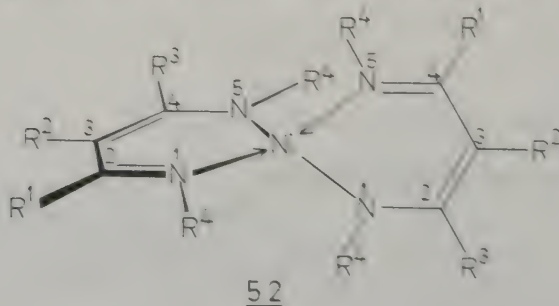
N-Alkyl-diamine 6-10 kllerten mit Ethyllatlösung und Bis-(tert-butyl-ammonium)-tetrabromo-nickelat(II) meist schon innerhalb weniger Minuten den Komplex in nahezu quantitativer Ausbeute ¹⁶⁾. Die schwierigste Synthese war die des Komplexes 17a, die nur mit Kalium-tert-butylat ⁴³⁾ als Base bei -20-30°C unter absoluter Stickstoffatmosphäre gelang.

Andere Autoren ⁴¹⁾ konnten Nickelkomplexe der unsubstituierten Malondianile 6 ($R^3=H$, $R^4=Ar$ yl) auch in saurem Milieu herstellen.

Eine Bildung von nicht näher beschriebenen Komplex-Hydraten ⁴²⁾ haben wir nie feststellen können.

5.2 Eigenschaften der Nickelkomplexe

Die kristallinen, braun bis violette oder schwarzblau glänzenden Komplexe lösen sich in Ethanol gewöhnlich schwer, in Dioxigen, Chlorkohlenwasserstoffen, Kohlenstoffdisulfid, Benzol oder Hexan gut bis mäßig. Mit Ausnahme der N-Alkyl-Vertreter sind sie an der Luft über Tage beständig; mit verdünnten Säuren lassen sich alle Komplexe schon in der Kälte an den Liganden hydrolysieren. Die N-Alkyl-Komplexe 52 zeigen starke IR-Absorptionen bei 1590-1570, 1465-1440, 1410-1412, 1365-1330 und 1235-1200cm⁻¹, die UV-Maxima liegen bei 360-395nm (log ϵ = 4.30-4.45) und um 620nm (log ϵ = 2.5-2.6).



Die N-Alkyl-Komplexe 52 haben intensive IR-Banden bei 1590-1525, 1430-1410 und 1370-1345cm⁻¹ sowie ein längstwelliges UV-Maximum um 315nm (log ϵ = 4.10-4.40).

Für die Elektronenspektren ist die Zuordnung nicht gesichert, sie werden jedoch als Bestätigung der verzerrt-tetraedrischen Struktur 52 interpretiert ^{16,41-43)}.

Weiterhin sprechen der Paramagnetismus (Abschnitt 5.5), die Molmassen und die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zur Stereochemie und Dynamik von 52 für diese Konfiguration (Kap. 10.).

5.3 Definition der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung

Um den Einfluß des Paramagnetismus auf die NMR-Signale quantitativ festzulegen, definiert man die paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebung $\Delta H_1/H_0$. Man mißt sie über die Differenz der Resonanzfrequenzen einander entsprechender Protonen einer paramagnetischen und einer diamagnetischen Substanz möglichst gleicher Struktur und bestimmt für Hochfeldverschiebung positives und für Tieffeldverschiebung negatives Vorzeichen. Als Referenzsignale können für die Komplexe 52 die Absorptionen der 1,3-Diimine 6-11 in der cis-Form 10 oder deren gleichfalls tetraedrische, aber diamagnetische Zinkkomplexe dienen. Andere Autoren ^{44,45)} zeigten, daß sich die chem. Verschiebungen von cis-Ligand 10 und Zinkkomplex nur um höchstens 0.1-0.2ppm unterscheiden. Liegt allerdings nur der trans-Ligand 44a vor, so ist der Zinkkomplex als Referenz vorzuziehen. Häufig ist auch die genauere Lage der Absorptionen bestimmter Atomkerne im Referenzspektrum unbekannt. Deshalb beträgt die Fehlergrenze bei der Lagebestimmung von Aromatenprotonen je nach Breite und Struktur rund ± 0.3 ppm. Eine solche Ungenauigkeit bleibt aber für die meist großen paramagnetischen Verschiebungen ohne Bedeutung.

5.4 Kernresonanzspektren der Nickelkomplexe

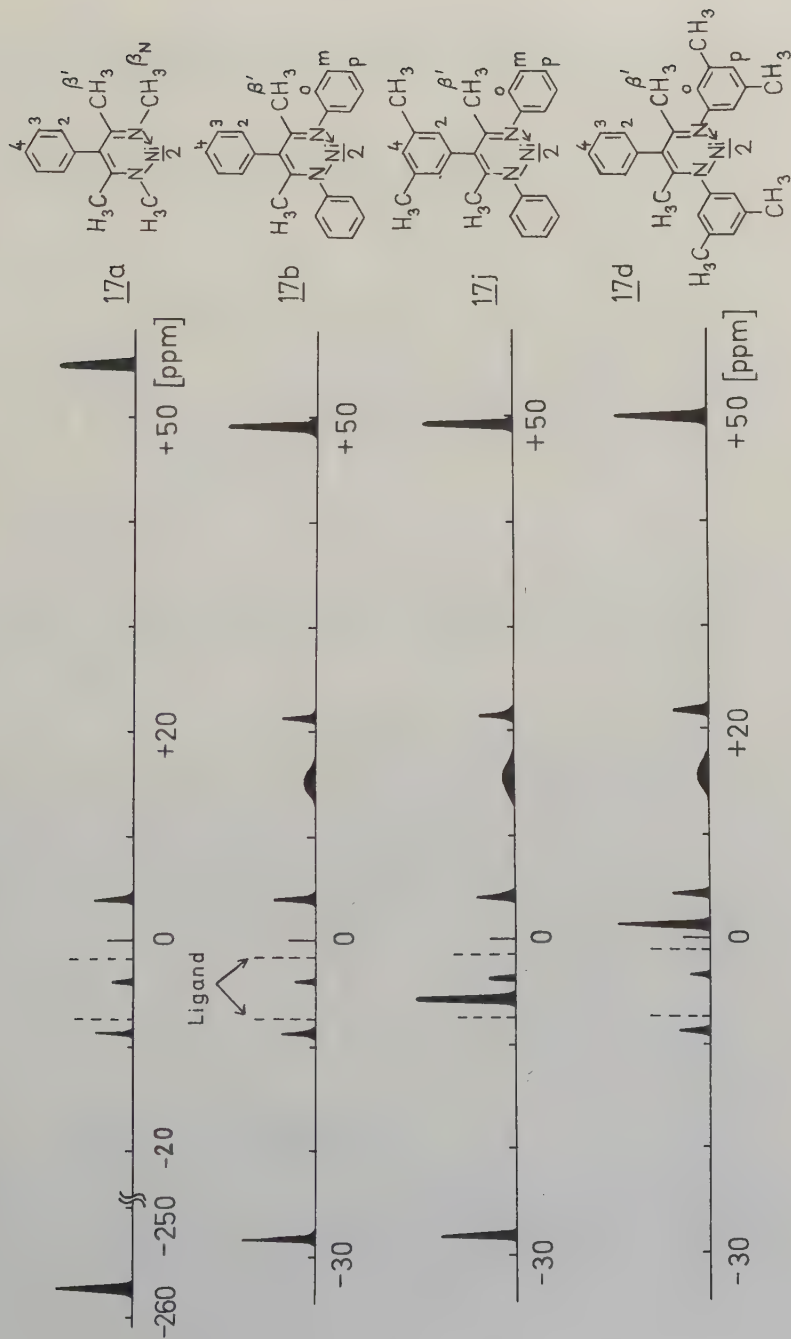
Die NMR-Spektren wurden mit (HA-Technik) oder ohne interne Stabilisierung (HR-Technik) aufgenommen, wobei das HR-Verfahren folgende Vorteile hat: Es erleichtert mit Hilfe der Seitenbanden das Finden und richtige Zuordnen aller Komplexsignale und gestattet bei großen chem. Verschiebungen die rasche Wahl begrenzter Meßbereiche für die HA-Technik. Außerdem ermöglicht nur dieses Verfahren die Aufnahme von Resonanzen über 6000Hz (100ppm) und eine erhebliche Steigerung der Senderleistung bei Signalen mit großer Linienbreite. Kam es auf genaue Integration an, so wurde die HA-Technik mit "field sweep" benutzt.

Der Temperaturgang der Resonanzfrequenzen wurde meist in 1,2-Dideutero-1,1,2,2-tetrachlorethan verfolgt, weil damit ein Bereich ab -65°C bis 140°C mit der gleichen Probe gemessen werden kann. Nachteilig ist dabei die mögliche Eliminierung von Chlorwasserstoff, wodurch sich manche Komplexe schon bei Raumtemperatur langsam unter Rückbildung der Liganden zersetzen. In diesen Fällen sind Kohlenstoffdisulfid und Deuterochloroform geeignetere Lösungsmittel. Für Hochtemperaturmessungen bis $+190^{\circ}$ bewährte sich ein Gemisch aus Tetralin/Mesitylen (3:1), das allerdings Signale im Bereich der Ligandenabsorption und knapp darüber hinaus völlig verdeckt. Die Absorptionen der freigesetzten oder der als verbrennungsanalytisch nicht mehr nachweisbare Verunreinigung vorhandenen Liganden sind stets neben denen der Komplexe sichtbar, weshalb ein schneller Austausch zwischen gebundenen und freien Liganden auszuschließen ist. Dieser Austausch erfolgt wie bei einfacheren Vertretern ⁴⁶⁾ äußerst langsam, nämlich bei Raumtemperatur erst binnen mehrerer Wochen.

Die empirische Zuordnung der Komplexsignale sei anhand einiger Verschiebungen δ bei $+25^{\circ}$ diskutiert. Hinweise auf die Symmetrie ergeben sich bereits aus Zahl und Intensität der Signale. So zeigt der Komplex 17a (Abbild. 1) mit insgesamt 34 Protonen nur fünf Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 12:4:2:4:12. Dies deutet auf Äquivalenz von jeweils zwölf Protonen der acht Methylgruppen sowie von jeweils vier der acht o- und m-Protonen in den Phenylresten hin. Die eindeutige Zuordnung liefert die systematische Substitution. Diese ist schon deshalb unerlässlich, weil die Mehrzahl der Signale bei Halbwertbreiten zwischen 5 und 100 Hz keine Spinkopplung mit Nachbarprotonen aufweist.

In 17b verschwindet die Tieffeldresonanz der N-CH_3 -Gruppen und es kommen drei Signale der Anilinoester im Verhältnis 8:8:4 hinzu (Abbild. 1). Alle anderen Resonanzen bleiben nach Form und Lage praktisch unverändert. Vergleicht man nun 17b mit 17g und 17j, so lassen sich auch die Wasserstoffatome der Phenylgruppen, die an den Kohlenstoff gebunden sind, zweifelsfrei zuordnen. Außerdem ist zu erkennen, daß die o-, m- und p-Wasserstoffe alternierend bei hohem und tiefem Feld absorbieren.

Abbild. 1: Empirische Zuordnung der chemischen Verschiebungen $-\delta$ (gegen TMS) bei $+25^{\circ}$



Durch Integralverhältnis und Substitution der m-Wasserstoffe in 17d können die drei Signale der Anilinoeste ebenfalls zugeordnet werden (Abbild. 1). Auffallend ist die breite Absorption der o-Wasserstoffe, die oft nur mit erhöhter Senderleistung in HR-Technik genau lokalisierbar ist. Dagegen erscheint das Signal der m-Wasserstoffe mit einer Halbwertsbreite von nur 5-10Hz besonders scharf.

Wie man aus Abbild. 1 sieht, sind die chemischen Verschiebungen der Protonen gleicher Position in den Komplexen 17b,d und j praktisch konstant. Periphere Änderungen haben somit keinen Einfluß auf die Spindichtevertelung im Liganden. In den unsymmetrisch substituierten Komplexen 14,16 und 18 oder bei chiralen Substituenten beobachtet man für die beiden nun nicht mehr äquivalenten Anilinoeste eines Liganden oft verschiedene o-, m- und p-Verschiebungen (Kap. 9.). Offenbar treten hier verschieden hohe Beträge an Spindichte an den einzelnen Aromatenwasserstoffen auf. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale in den beiden Anilinogruppen erfolgt dann durch Vergleich von Komplexen mit symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Liganden.

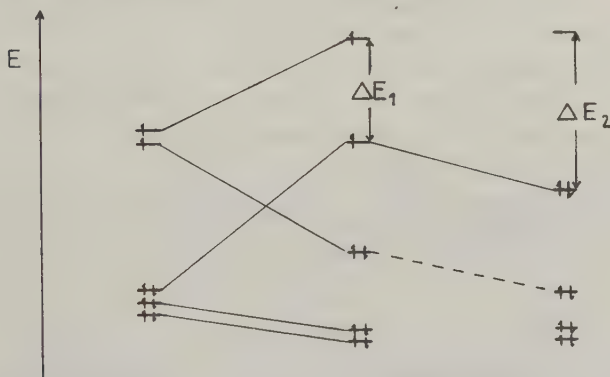
5.5 Magnetismus der Nickelkomplexe

Das effektive magnetische Dipolmoment μ_{eff} von 13-18 betrug bei allen nach der Evans-Methode ⁴⁷⁾ durchgeführten Messungen $\mu_{\text{eff}} = 3.20 \pm 0.2$ B.M.. Dieser Wert entspricht voll paramagnetischen Nickelkomplexen der verzerrt-tetraedrischen Konfiguration 52 (vgl. Abbild. 2). Er wurde innerhalb des Temperaturbereichs von -60 bis +100° stichprobenartig gemessen. Damit bleiben sowohl ein dynamisches Gleichgewicht mit der planardiamagnetischen Konfiguration (Abbild. 2) als auch assoziationsbedingter Paramagnetismus ausgeschlossen.

Abweichende Ergebnisse wurden nur erhalten, wenn sich Komplexe unvollständig lösten oder teilweise zersetzten.

McGeachin ¹⁶⁾ findet für den Komplextyp 15 ($\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{H}$) ebenfalls reinen Paramagnetismus, wenn R^4 ein Alkyl- oder Arylrest ist. Allein für $\text{R}^4 = \text{H}$ liegt ein diamagnetischer Komplex vor, dessen UV-Hauptbande mit der planarer 1,3-Diketon-

Abbild. 2: Schematisches Energiediagramm mit d-Elektronenverteilung von Nickel(II)-Komplexen



Konfiguration: oktaedrisch verzerrt tetraedr. planar

P=Spinpaarungsenergie

$P > \Delta E_1$

$P < \Delta E_2$

Nickelkomplexe übereinstimmt. Man darf daher annehmen, daß die tetraedrisch-paramagnetische, vermutlich axial gestreckte Konfiguration 52 nur bei sterischem Zwang eingenommen wird. Für 15 mit R^4 =2-Propyl läßt die sterische Belastung eine zufriedenstellende Komplexbildung schon nicht mehr zu ¹⁶⁾.

Weit bequemer kann man den Magnetismus mit Hilfe der reduzierten Verschiebung der m-Wasserstoffe in den Anilinogruppen überprüfen (Abschnitt 6.3).

6. Zur Theorie der paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebung

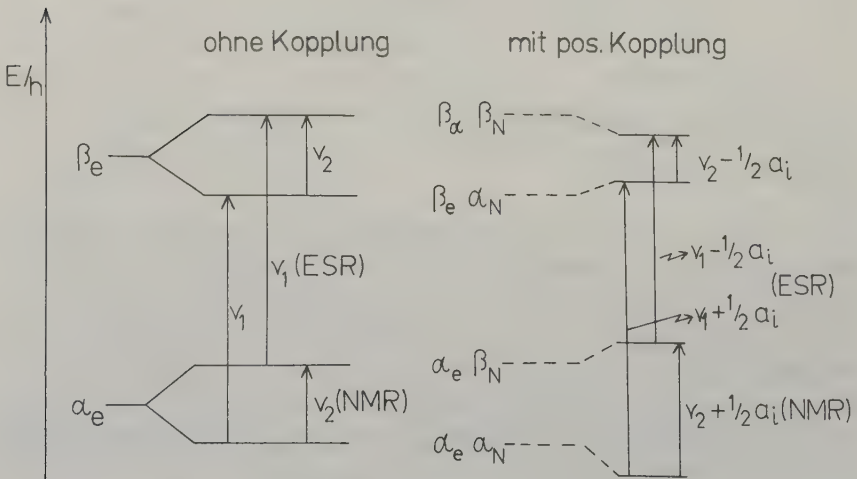
$$\frac{\Delta H_1}{H_0}$$

6.1 Die isotrope Kontaktverschiebung

Die energetische Entartung der Elektronenspins wird in einem homogenen Magnetfeld H_0 in z-Richtung aufgehoben (Zeeman-Effekt). Es existieren dann ein energieärmeres Niveau mit der Spinkomponente $S_z = -1/2$ und der Wellenfunktion α_e , sowie ein energiereicheres Niveau mit $S_z = 1/2$ bzw. β_e . Beim Wasserstoff-Atomkern

gehören zum energieärmeren Term dagegen die Kernspinquanten-
zahl $I_z=1/2$ und die Wellenfunktion α_N , während für den ener-
giereicheren Term $I_z=-1/2$ und β_N gilt. Bestehen zwischen den
beiden Spinsorten keine magnetischen Wechselwirkungen (Kopp-
lung), so zeigen ESR-Spektrum und ^1H -NMR-Spektrum nur je eine
Resonanzfrequenz (ν_1 bzw. ν_2 in Abbild. 3, linke Hälfte). Ist
aber eine Kopplung zwischen Elektronen- und Kernspins vorhan-
den, so sollten sowohl ESR- als auch das NMR-Singulett zu je-
weils einem Dublett mit der Kopplungskonstanten a_i aufspalten
(Abbild. 3, rechte Hälfte).

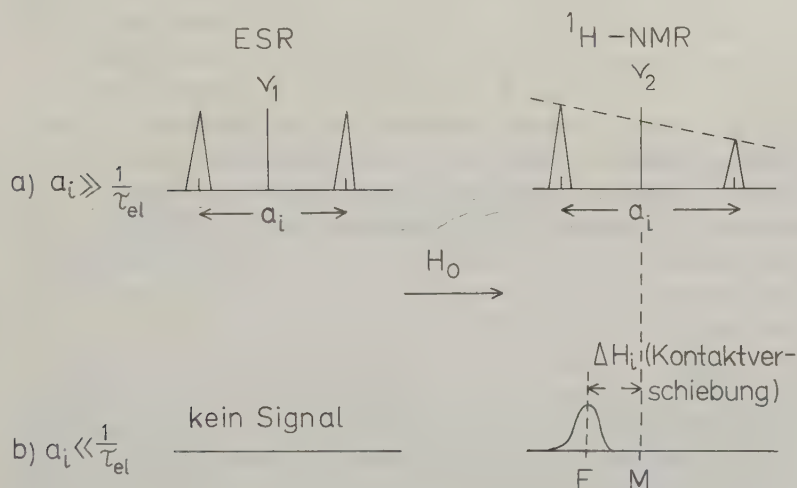
Abbild. 3: Zeeman-Niveaus der Elektron/Kernspin-Übergänge



Die Boltzmann-Besetzung bestimmt die Population der beteilig-
ten Zeeman-Niveaus. Bei positiver Kopplungskonstante a_i (vgl.
Abbild. 3) besitzt das tieffeldverschobene NMR-Signal eine ge-
ringfügig höhere Intensität als die Hochfeldlinie, der stärkeren
Besetzung des energetisch günstigeren Elektronenterms (α_e)
entsprechend. In Abbild. 4a wurden die Intensitätsunterschiede
stark übertrieben; tatsächlich kann man die beschriebene

NMR-Aufspaltung für ein Radikal nicht beobachten, weil die Protonenrelaxation durch den Elektronendipol stark beschleunigt wird. Die damit verbundene Linienverbreiterung läßt das erwartete Dublett im Signaluntergrund verschwinden.

Abbild. 4: Kopplung von Elektronen- und Kernspins



In bestimmten Fällen wie hochkonzentrierten Radikallösungen oder Ni(II)-Komplexen führen aber außergewöhnliche wirksame Mechanismen der Elektronenrelaxation zum völligen Zusammenbruch der NMR-Aufspaltung, wenn die Kopplungskonstante a_i (Hz) genügend klein ist im Vergleich zur Relaxationskonstanten $1/\tau_{el}$. Dann läßt sich ein koalesziertes NMR-Signal im Flächenschwerpunkt F des hypothetischen Dubletts beobachten, dessen Lage um den Wert ΔH_i von dem ohne Elektronenspin/Kernspin-Wechselwirkung erwarteten Singulett im Mittelpunkt M abweicht (Abbild. 4b, Lit. ⁴⁸). Diese Differenz ΔH_i bei äußerem Feld H_0 ist die paramagnetisch induzierte NMR-Verschiebung. Bei positiver Kopplungskonstante erfolgt die Verschiebung zu geringerer Feldstärke, $\Delta H_i/H_0$ ist dann definitionsgemäß negativ.

Die schnelle Elektronenrelaxation führt andererseits auch zum Verschwinden der ESR-Absorption, so daß ESR und NMR im allgemeinen nicht unter gleichen Bedingungen zu beobachten sind.

Die Zeeman-Niveaus der für die NMR-Absorption erlaubten Übergänge (Abbild. 3) werden nun durch folgende Terme ausreichend beschrieben.

$$\begin{matrix} \text{NMR} \\ E \\ \text{Zeeman} \end{matrix} = -g_N \beta_N I_Z H_0 + \bar{g} \beta a_i \langle S_Z \rangle I_Z \quad (1)$$

Hierbei bedeuten g_N den Kern-g-Faktor, β_N das Kernmagneton, I_Z die Kernspinkquantenzahl in Feldrichtung, H_0 das äußere Magnetfeld in z-Richtung, $\bar{g}$ den effektiven elektronischen Landéfaktor, β das Bohrsche Magneton, a_i die Elektron/Proton-Kopplungskonstante in Gauß und $\langle S_Z \rangle$ die effektive (durchschnittliche) Elektronenspinkkomponente in Feldrichtung. In Gleichung (1) steckt die Termänderung infolge der Elektron/Proton-Wechselwirkung; sie läßt sich alternativ durch eine paramagnetisch induzierte Verschiebung in Gleichung (2) beschreiben.

$$\begin{matrix} \text{NMR} \\ E \\ \text{Zeeman} \end{matrix} = -g_N \beta_N I_Z H_0 + g_N \beta_N I_Z \Delta H_i \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt Gleichung (3):

$$\Delta H_i = +a_i \cdot \frac{\bar{g}\beta}{g_N \beta_N} \langle S_Z \rangle \quad (3)$$

Die durchschnittlich molekulare Dipolkomponente $-\bar{g}\beta \langle S_Z \rangle$ determiniert die paramagnetische Molsuszeptibilität χ_{mol} nach Gleichung (4) mit der Avogadroschen Zahl N_L :

$$\chi_{\text{mol}} \cdot H_0 = -N_L \bar{g}\beta \langle S_Z \rangle \quad (4)$$

Nach Langevin hängt χ_{mol} andererseits vom effektiven Dipolmoment μ_{eff} nach Gleichung (5) ab, wobei die inverse Temperaturabhängigkeit das Curie-Gesetz beinhaltet.

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{N_L}{3kT} \mu_{\text{eff}}^2 \quad (5)$$

Für das effektive Dipolmoment μ_{eff} gilt außerdem Gleichung (6). Daraus errechnet sich mit der Gesamtspinkquantenzahl $S=1$ für Nickel und dem nach der Methode von Evans⁴⁷⁾ bei allen überprüften Komplexen 52 erhaltenen Wert für $\mu_{\text{eff}}=3.20$ B.M. der

effektive elektronische Landéfaktor zu $\bar{g}=2.20$.

$$\mu_{\text{eff}} = \bar{g} \sqrt{S(S+1)} \quad (6)$$

Bestimmt man $\langle S_z \rangle$ aus den Gleichungen (4)-(6) und setzt dann in Gleichung (3) ein, so ergibt sich die Bloembergen-McConnell-Beziehung (7) 49,50,51).

$$\frac{\Delta H_i}{H_0} = -a_i \cdot \frac{\bar{g}^2 \beta^2 S(S+1)}{g_N \beta_N 3kT} \quad (7)$$

Zusätzlich kann man in Gleichung (8) 52,53) die Kopplungskonstante a_i mit der bekannten Kopplungskonstante a^H des freien Wasserstoffatoms und der Spindichte g_i^H im 1s-Orbital in Beziehung setzen:

$$a_i = a^H \cdot g_i^H / 2S = 506.82 \cdot g_i^H / 2S \quad (\text{Gauß}) \quad (8)$$

Man erhält somit einen direkten Zusammenhang zwischen der Verschiebung $\Delta H_i / H_0$ und der Spindichte g_i^H . Da die Antreffwahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons im 1s-Orbital des Protons i an dessen Kern einen von Null verschiedenen Betrag hat, bezeichnet man die von diesem "Kontakt" resultierenden Verschiebungen auch als Kontaktverschiebung. Sie ist ein Maß für die Spindichte, die unter dem Einfluß des Zentralatoms am Ort des Protons i im Liganden auftritt. Positive Verschiebungen $\Delta H_i / H_0$ (feldaufwärts) sind also mit negativen Spindichten g_i^H verknüpft; diese kommen durch Elektronenkorrelation in Mehr-elektronensystemen zustande.

6.2 Die isotrope Pseudo-Kontaktverschiebung

Die paramagnetisch induzierten Verschiebungen mancher Metallkomplexe können auch vom Magnetfeld des Zentralatoms beeinflusst werden, ohne daß ein direkter "Kontakt" zwischen Elektronen und Protonen nötig ist. Diese dipolare oder Pseudo-Kontaktwechselwirkung ist dann vorhanden, wenn der g-Tensor anisotrop ist und damit über den Raum wirkende Änderungen von H_0 hervorruft 54). Bei axialer Symmetrie beschreibt Gleichung (9) diesen Feldeffekt in isotroper Lösung, wobei R_i den Ortsvektor vom Zentralatom zum beeinflussten Proton i und Ω_i den

Winkel zwischen R_i und der magnetischen Hauptachse bedeuten. Diese Beziehung beinhaltet ebenso wie die Gleichung (7) eine

$$(\Delta H_i/H_o)_{\psi} = \text{const.} \cdot (1 - 3 \cos^2 \Omega_i) T^{-1} R_i^{-3} \quad (9)$$

inverse Temperaturabhängigkeit, doch sind auch Beispiele der Pseudo-Kontaktverschiebung vorhergesagt ⁵⁵⁻⁵⁷⁾ und experimentell bestätigt ⁵⁸⁾ worden, die das Curie-Gesetz nicht mehr befolgen.

Da die dipolare Verschiebung also nicht auf unpaare Spindichte am beobachteten Proton zurückgeht, verfälscht sie die aus paramagnetisch induzierten NMR-Verschiebungen erhaltenen Spindichten. Eine exakte experimentelle Trennung der beiden Verschiebungsanteile würde jedoch die schwierige Anisotropiemessung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität am Einkristall voraussetzen ^{59,60)}.

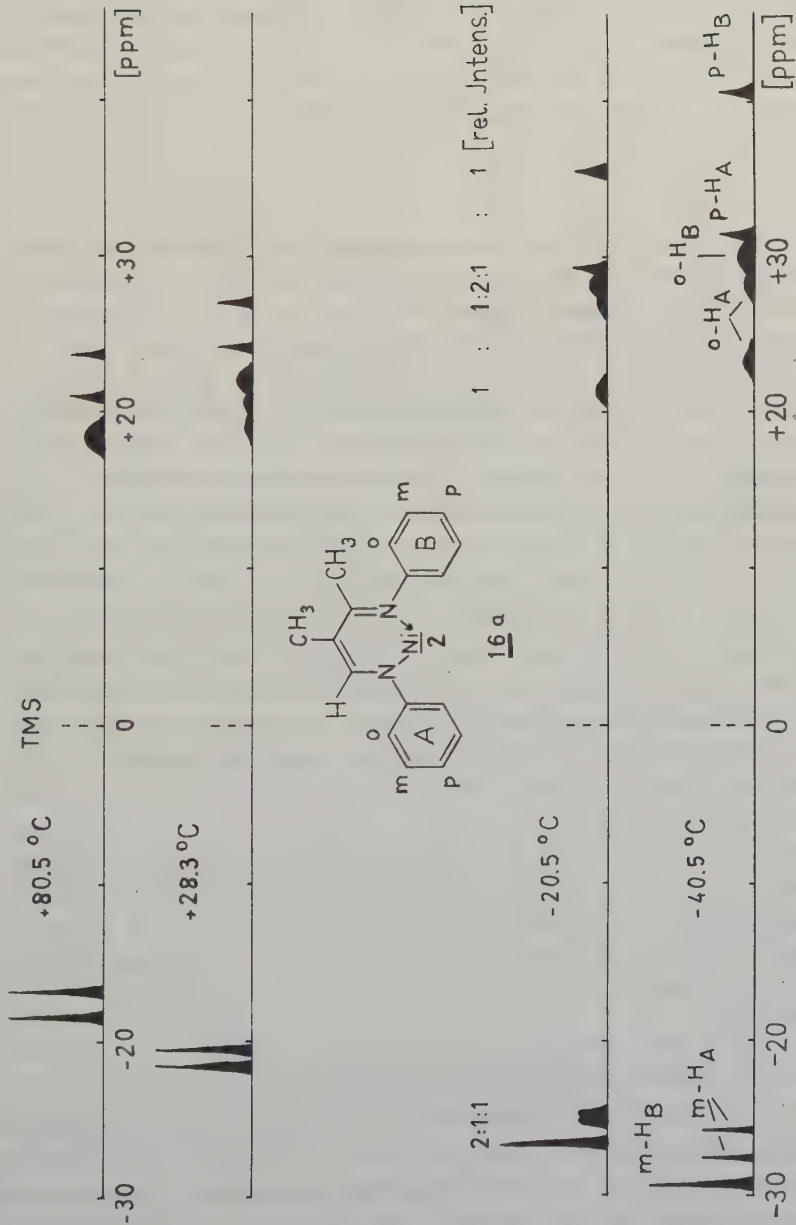
Um diese Komplikation von vornherein auszuschalten, untersuchte ich im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur Ni(II)-Komplexe. Ihnen wird bislang nahezu reine Kontaktverschiebung zugeschrieben ⁶¹⁾, obwohl neuere experimentelle Ergebnisse diese generelle Annahme bezweifeln lassen ⁶²⁻⁶⁶⁾. Wie in Abschnitt 13.5 näher erläutert, kann aber der effektive Einfluß der Pseudo-Kontaktverschiebung auf Substituenten von 52 nur gering sein, so daß er im Verlauf der folgenden Diskussion zunächst vernachlässigt wird.

Bei einigen Lanthaniden-Komplexen, die als "Verschiebungs"-Reagentien besondere Bedeutung erlangten ⁶⁷⁾, findet man dagegen fast ausschließlich diese Pseudo-Kontaktverschiebung.

6.3 Die reduzierte Kontaktverschiebung $\mathfrak{J}_i$

Die inverse Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenzen bedeutet, daß die Angabe der Verschiebungen $\Delta H_i/H_o$ nur bei genauer Kenntnis der Meßtemperatur sinnvoll ist. Abbild. 5 zeigt als Beispiel die Meßreihe des Komplexes 16a mit erheblichen Verschiebungsdifferenzen innerhalb des Meßbereichs. Wir definieren deshalb in Gleichung (10) die auf 25° reduzierte Kontaktverschiebung $\mathfrak{J}_i$ (ppm) als Produkt aus paramagnetisch induzierter Verschiebung $\Delta H_i/H_o$ und dem Faktor $T/298K$. Ihr Wert hängt nicht mehr explizit von der Meßtemperatur T ab. Setzt

Abbild. 5: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Verschiebungen (gegen den Liganden) des Komplexes 16a



man außerdem Gleichung (8) sowie die Größen der Naturkonstanten und den für meine Nickelkomplexe errechneten Wert $\bar{g}=2.20$ in Gleichung (7) ein, so liefert Gleichung (10) eine lineare Abhängigkeit der reduzierten Kontaktverschiebung $\mathcal{J}_i$ von der Spindichte an einem Wasserstoffatom i .

$$\mathcal{J}_i = \frac{\Delta H_i}{H_O} \cdot \frac{T}{298K} = -60400 \cdot g_i^H \text{ (ppm)} \quad (10)$$

Tatsächlich erhält man beim Auftragen der reduzierten Verschiebungen gegen die Temperatur normalerweise horizontale Geraden ²⁾, wie ich an zahlreichen Beispielen noch zeigen werde. Diese normale Temperatur(un)abhängigkeit ist die Folge des Curie-Verhaltens der Komplexe 52 (Gleichung (7)). Insbesondere erweisen sich die Verschiebungen $\mathcal{J}_i$ der an den N-Phenylgruppen in 52 m-ständigen Wasserstoffatome als bemerkenswert lagekonstant. Ich benützte daher diese Verschiebungen wie schon Polzer ²⁾ zur Kontrolle des Curie-Verhaltens. Das alternative Kriterium der Konstanz von μ_{eff} nach Gleichung (5) wendete ich nur stichprobenartig an, da es bei unvollständiger Auflösung oder beginnender Zersetzung der Komplexe 52 versagt.

Im Gegensatz dazu zeigen häufig einzelne reduzierte NMR-Verschiebungen meiner Komplexe anomale Temperaturabhängigkeit. In diesen Fällen ist laut Gleichung (10) die Spindichte temperaturabhängig. Mit der Erklärung dieses Phänomens in den nächsten Kapiteln erhält man ein neues Werkzeug der Konformationsanalyse.

Für die Zuordnung der NMR-Absorptionen ist noch die Bestätigung einer früheren Beobachtung wichtig ²⁾: Alkyl- und Arylsubstituenten R^{1-4} beeinflussen die Spindichten der unverändert gebliebenen Komplexpartien nur wenig. Die Ursache sehen wir in einem großen Spinreservoir am Nickel (Abschnitte 6.5 und 7.5).

6.4 Zur Problematik der Spinübertragung

Eine quantitative Beschreibung aller zusammenwirkenden Mechanismen der Spinfortleitung ist schwierig. Dies liegt darin begründet, daß bei der Berechnung der Spindichte g_i die Beteiligung mehrerer Molekülorbitale berücksichtigt werden muß ⁵⁷⁾.

So mag positive Spindichte (α -Spin) vom Zentralatom in das niedrigste unbesetzte Liganden- π -Orbital (LUMO) gelangen, oder das Metallatom füllt eines seiner halbbesetzten 3d-Orbitale mit negativer Spindichte (β -Spin) aus dem höchstbesetzten Liganden- π -Orbital (HOMO). In beiden Fällen bleibt am Liganden positive Spindichte zurück. Darüber hinaus mögen auch tiefer liegende besetzte Ligandenorbitale geeigneter Symmetrie bei der Spindichteübertragung mitwirken. Aber selbst in Molekülorbitalen ungeeigneter Symmetrie kann Spindichte durch Polarisierung induziert werden⁶⁸). Wir haben versucht, dieses Problem durch Spindichte-Berechnungen an Fragmenten der Komplexe 52 mit dem INDO-Verfahren teilweise zu lösen.

6.5 Vorzüge der NMR-Verschiebungen paramagnetischer Nickelkomplexe gegenüber der ESR-Spektroskopie

Neben dem schwerwiegenden Mangel der ungeklärten Spinübertragung besitzen paramagnetische Nickelkomplexe auch wesentliche Vorzüge gegenüber der konkurrierenden ESR-Spektroskopie bei der Untersuchung der Elektronenverteilung.

- a) Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren über einen Temperaturbereich von 200° erfordert nur einen Bruchteil der Zeit, die zur Entschlüsselung eines ESR-Spektrums nötig ist. Die daraus ermittelten reduzierten Verschiebungen erlauben eine bequeme Überprüfung der normalen Temperaturabhängigkeit (Curie-Gesetz).
- b) Freie Radikale sind häufig instabil und strukturell nicht immer gut gesichert. Die Nickelkomplexe 52 bleiben dagegen kristallin (unter Stickstoffatmosphäre) und in aprotischen Solventien über Monate unverändert; sie wurden außerdem auf eindeutigen Wegen synthetisiert.
- c) Aus den ESR-Spektren erhält man normalerweise nur die Beträge der Kopplungskonstanten und Spindichten, während die NMR-Verschiebungen auch das Vorzeichen liefern. Nach Gleichung (10) beruht Kontaktverschiebung zu hohem Feld auf negativer Spindichte am Proton.
- d) Die Auflösungsgrenze der ESR-Spektroskopie liegt bei bestenfalls 0.05 Gauß oder umgerechnet rund 6ppm. Die ^1H -NMR-

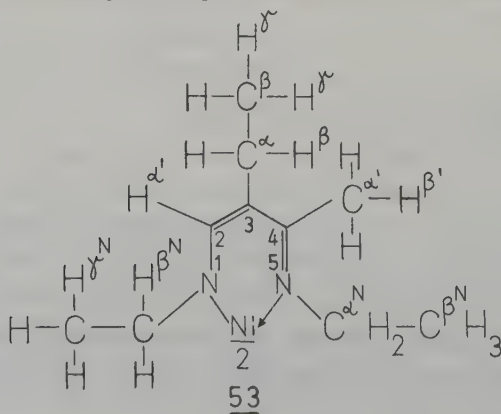
Methode vermag dagegen die minimale Spindichte 10^{-5} , der nach Gleichung (10) eine Feldabwärtsverschiebung von -0.6 ppm entspricht, noch sicher zu registrieren. Sie ist also um mindestens eine Zehnerpotenz empfindlicher als ESR und erlaubt es, selbst sehr weitreichende, schwache Einflüsse des Elektronen-Paramagnetismus auf das Bindungssystem zu beobachten. Als Beispiel sei der Komplex 17m mit R^2 =Bi-phenyl genannt, für den ich über zwölf σ -Bindungen eine meßbare NMR-Verschiebung finde (Abschnitt 8.3).

- e) Die Radikalbildung ist ein wesentlicher Eingriff in das ursprüngliche Bindungssystem, da Ladungsänderungen bei Delokalisierung nicht unberücksichtigt bleiben dürfen ⁶⁹). Dagegen stellt die Spindichteübertragung in Nickelkomplexen 52 nur eine geringe elektronische Störung dar; aus INDO-Rechnungen (Abschnitt 7.5) und experimentellen Spindichten läßt sich abschätzen, daß von den zwei ungepaarten Elektronen des Nickels ca. 7% auf die beiden Liganden übertragen werden. Somit bleiben 93% dieser beiden Elektronen als Vorrat, der mögliche Spindichteschwankungen durch strukturelle und geometrische Änderungen an der Liganden-peripherie auszugleichen vermag. Radikale besitzen in der Regel kein derartiges Spinreservoir.

7. Spinübertragung auf primäre Alkylsubstituenten

7.1 Nomenklatur

Entsprechend einer geläufigen Nomenklatur der ESR-Spektroskopie



bezeichnet man die an sp^2 -Kohlenstoffe gebundenen Alkylgruppen mit griechischen Buchstaben ⁷⁰⁾. Dies wurde für Substituenten am C^3 -Kohlenstoff z.B. in 53 übernommen; entsprechende Reste in den Positionen 2 und 4 erhalten gestrichene griechische Buchstaben und am Stickstoff den hochgestellten Index N.

7.2 Spinübertragung auf Methylgruppen

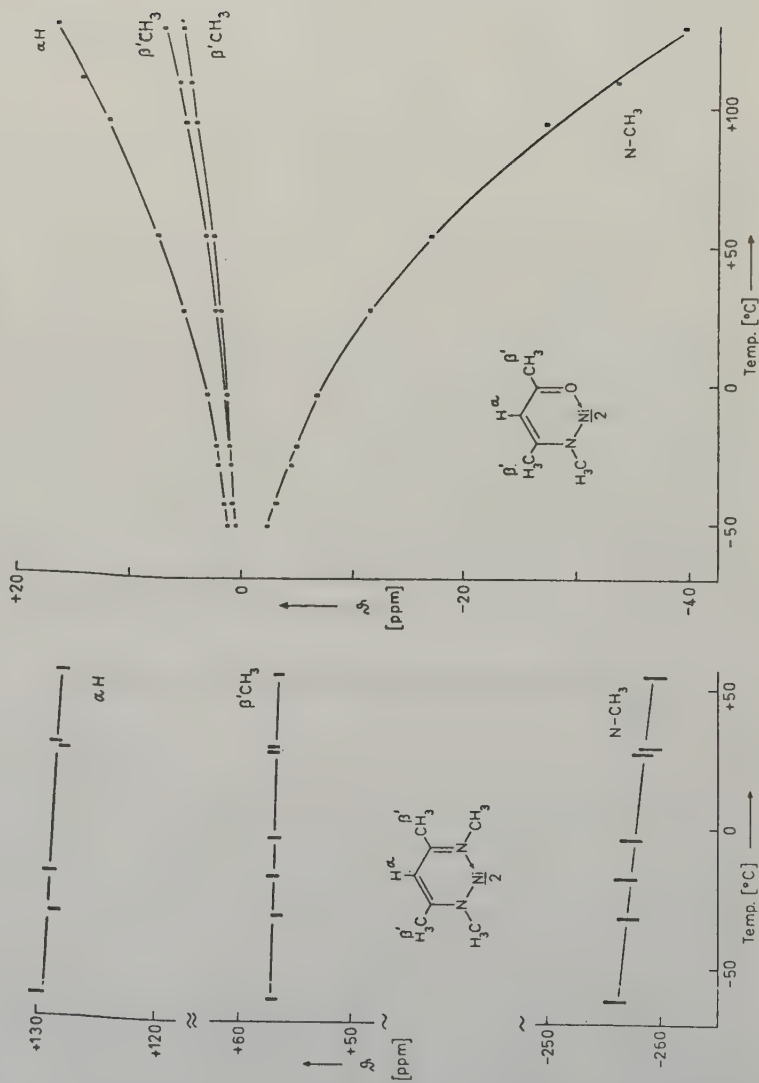
In den Abbild. 6 und 8 erscheinen die gegen die Temperatur aufgetragenen reduzierten Verschiebungen der Komplexe 15a und 16a für sämtliche Methylgruppen als Geraden, deren horizontale Abweichung in keinem Falle mehr als 5% (Fehlergrenze) beträgt. Dieses auch von allen anderen aufgetragenen Signalen gezeigte "normale" Verhalten erwartet man nach Gleichung (10). Es bestätigt bei konstantem Paramagnetismus die Gültigkeit des Curie-Gesetzes und von der Temperatur unabhängige Spindichten. Kontrollmessungen des magnetischen Moments nach Evans ⁴⁷⁾ ergaben auch für 15c den bereits erwähnten Mittelwert von $\mu_{\text{eff}} = 2.20 \pm 0.2 \text{ B.M.}$

Die ermittelten Werte der reduzierten Verschiebungen liegen für β -Methylgruppen um -87ppm, für β' -Methylgruppen um +54ppm und für β^N -Methylgruppen um -259ppm. Dementsprechend existiert am Chelatring für die Spindichten eine Vorzeichenalternanz.

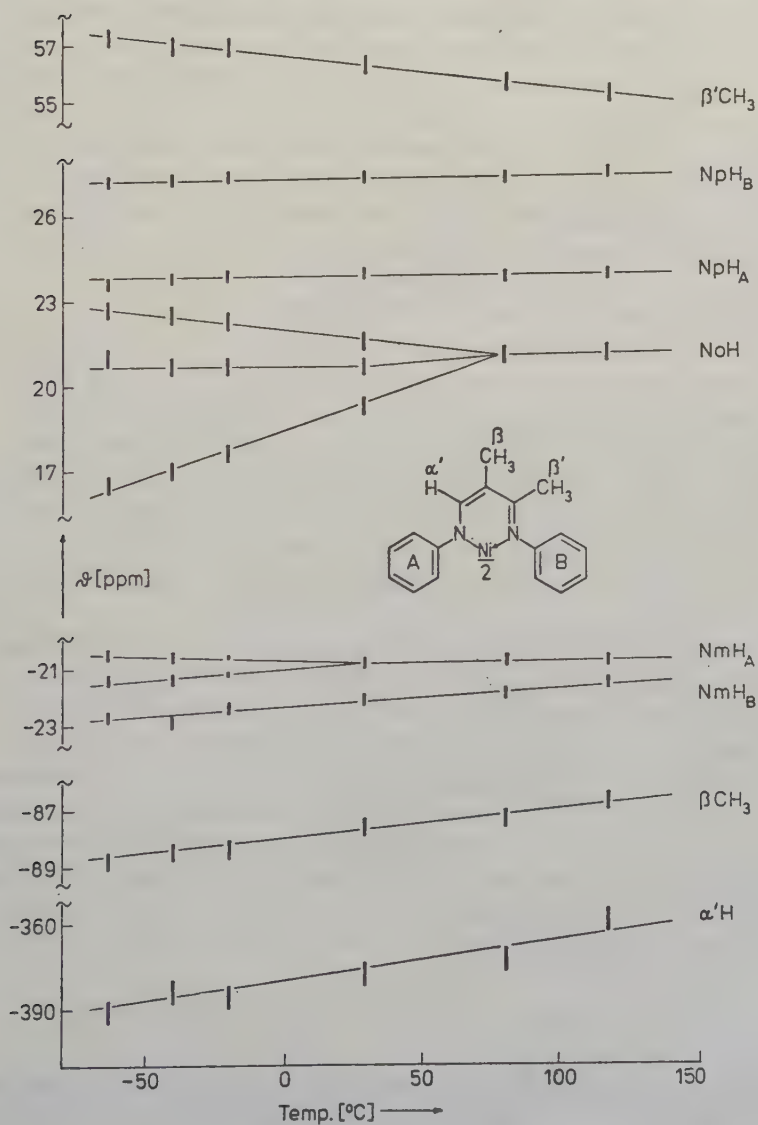
7.3 Temperaturabhängiger Paramagnetismus: Komplexe der β -Oxo-enamine

Eine unerwünschte Komplikation zeigt der Komplex 12a eines β -Oxo-enamins. Hier existiert wie bei 1 ^{1a, 3a, 71)}, 2 ^{43, 72-74)} und 3 ⁷³⁻⁷⁵⁾, aber nicht 4 ⁷⁶⁾ ein temperatur- und solvensabhängiges Gleichgewicht zwischen diamagnetisch-planarer und paramagnetisch-tetraedrischer Komplexkonfiguration, das bei Temperaturerhöhung zunehmenden Magnetismus und damit scheinbar zunehmende Spindichten an allen Ligandenatomen hervorruft. Da die beiden Konfigurationen rasch (im Sinne der NMR-Zeitskala) ineinander übergehen, beobachtet man nur Mittelwerte der Spindichten bzw. NMR-Verschiebungen. Die gegen die Temperatur aufgetragenen reduzierten Verschiebungen $\mathfrak{J}_1$ in Abbild. 7 lassen diese Anomalie leicht in Form von Kurven erkennen, deren Steigung sich oberhalb Raumtemperatur stark ändert. Die Tendenz zu Hoch- bzw. Tieffeld stimmt mit den entsprechenden Verschiebungen

Abbild. 6: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 15a in Abhängigkeit von der Temperatur
 Abbild. 7: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 12a in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 8: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16a in Abhängigkeit von der Temperatur



des strukturell ähnlichen, voll paramagnetischen Komplexes 15a in der nebenstehenden Abbild. 6 überein; ein quantitativer Vergleich war trotz dieser Analogie nicht möglich. Es scheiterten nämlich alle Versuche zur Darstellung der sterisch anspruchsvolleren β -Oxo-enamin-Komplexe 12b-e, unter denen ich einen voll paramagnetischen Vertreter zu finden hoffte (vgl. Abschnitt 10.7). Im einzigen literaturbekannten Beispiel, den Nickelkomplexen des 3-Iminomethyl-camphers⁷⁷⁾, ist lediglich das α' -Proton mit 15a vergleichbar. Die α' -Kontaktverschiebung ist aber nur für den N-Ethyl-Komplex angegeben und beträgt bei $\sim 30^\circ$ in CDCl_3 -108.5ppm. Damit liegt sie um gut zwei Drittel unter dem Verschiebungswert in 15a.

7.4 Spinübertragung auf β -Methylenprotonen

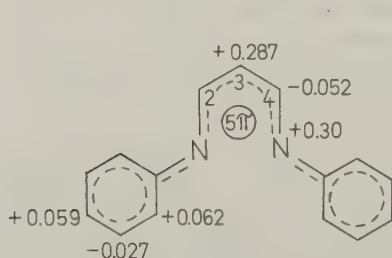
Die anomale Temperaturabhängigkeit mancher an das Chelatgerüst gebundener Methylenprotonen wurde von Polzer²⁾ an den besonders geeigneten Malondianil-Komplexen 4 untersucht, deren Alkylreste R in ihren Rotations- und Torsionsbewegungen durch keine anderen Substituenten behindert werden. An der Spinübertragung vom C^3 -Kohlenstoff auf β -Wasserstoffatome in 54 sind ein winkelunabhängiger (vermutlich Spinpolarisation) und ein weit effektiverer winkelabhängiger Mechanismus (Hyperkonjugation) beteiligt.

Der Diederwinkel θ , den die C^4H^β -Bindung und das spintragende p_z -Orbital am C^3 -Kohlenstoff einnehmen, steuert dabei die winkelabhängige Spinübertragung als Funktion von $\cos^2\theta$. Dieses $\cos^2$ -Gesetz ist für den Hyperkonjugationsmechanismus in der ESR-Spektroskopie experimentell gesichert und theoretisch begründet worden^{69,78-81)}. Entsprechend läßt sich auch die reduzierte Verschiebung der β -Wasserstoffatome, die ja nach Gleichung (10) der Spindichte proportional ist, in einen winkelunabhängigen $\mathcal{J}_0$ - und einen winkelabhängigen $\mathcal{J}_2$ -Anteil gemäß Gleichung (11) separieren.

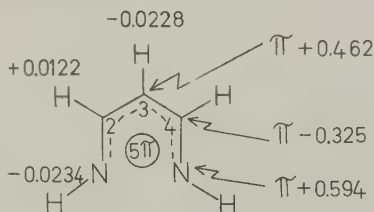
$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 + \mathcal{J}_2 \langle \cos^2\theta \rangle \quad (\text{ppm}) \quad (11)$$

$\langle \cos^2\theta \rangle$ bedeutet den über die Boltzmann-Verteilung gemittelten Erwartungswert; er entspricht im Energieminimum der Rotations- und Torsionsbewegungen dem $\cos^2$ des Ruhewinkels θ_0 .

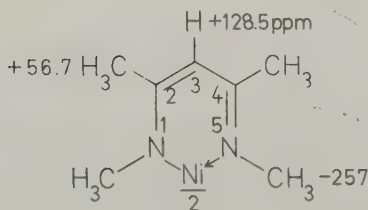
(bei +25°) in den Komplexen 15a und 16a mit berechneten Spindichten sei an dieser Stelle angeführt:



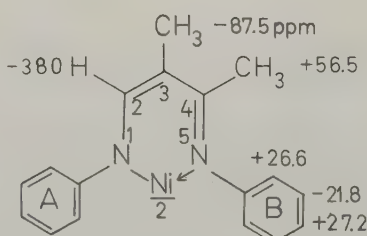
57 (mod. HMO)



58 (INDO)



59 (15a)



60 (16a)

57 gibt die nach Hückel-McLachlan berechneten π -Spindichten im HOMO des als π -Radikal idealisierten Nickelkomplexes wieder ^{46,83}). Positive Spindichte erscheint dabei überall dort, wo nach der Resonanzschreibweise ein Radikalelektron auftreten kann. Das INDO-Verfahren ⁸⁴⁻⁸⁶) berücksichtigt nicht nur alle Valenzelektronen, sondern auch noch die π/σ -Wechselwirkung. Aus rechentechnischen Gründen mußte ein 1,5-Diazapentadienyl-Radikal ohne die Phenylsubstituenten am Stickstoff berechnet werden; 58 zeigt die π -Spindichten und die Spindichten in den 1s-Orbitalen der Wasserstoffatome. Für die Positionen 2 bzw. 4 ist der Unterschied zur vorangehenden Rechnung besonders augenfällig. Die Spindichten an den Wasserstoffatomen, die in der Knotenebene des π -Systems stehen, sind bei diesem Modell relativ gering. Vergleicht man die theoretischen π -Spindichten mit den reduzierten ^1H -NMR-Verschiebungen von

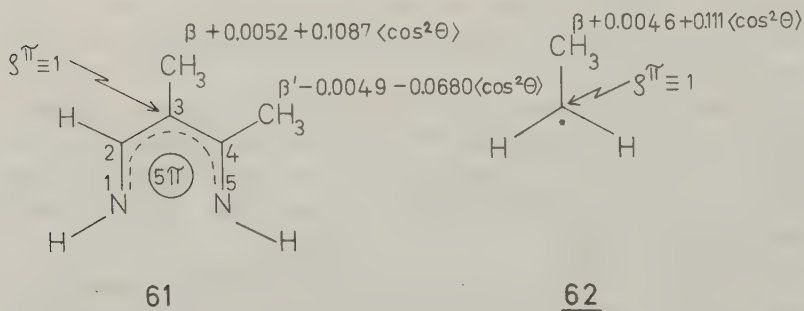
59, 60 und anderen Beispielen, so läßt sich zumindest ein übereinstimmendes Vorzeichen für diejenigen Protonensorten erkennen, die direkt an die Kohlenstoffatome des Chelatringes oder der Phenylringe gebunden sind. Die theoretischen Relativwerte in 57 stimmen aber mit den experimentellen in 59 und 60 nur schlecht überein.

Eine bessere Korrelation ergibt sich beim Vergleich der INDO- π -Spindichten in 58 mit den ρ -Werten der Methylgruppen in den Positionen 2 bis 4 in 59 und 60. Zur Umrechnung der INDO-Spindichten in theoretische NMR-Verschiebungen sind zwei Vorbemerkungen erforderlich:

- a) Zur Eichung ist die an der 3-Position rotierende β -Methylgruppe am besten geeignet. Einerseits ist sie am weitesten vom Nickel entfernt, ist also überwiegend nur noch von π -Spindichte erreichbar. Andererseits erfolgt ihre Rotation (vgl. 54) um die Komplexachse. Bei dieser Rotation ändert sich ein möglicherweise vorhandener Anteil von Pseudokontaktverschiebung nicht, da der Abstand R und der Raumwinkel Ω (vgl. Abschnitt 13.5) der β -Methylprotonen konstant bleiben, falls die Hauptachse des g-Tensors mit der Komplexachse zusammenfällt. Unter dieser Voraussetzung ist der vorstehend ermittelte winkelabhängige Verschiebungsanteil $\rho_2 = -200\text{ppm}$ als reine Kontaktverschiebung anzusehen und somit zur Spindichte-Eichung geeignet.
- b) Das Nickelatom stellt ein Spindichte-Reservoir dar. Stellvertretend für viele andere Fälle sei das Paar 59/60 genannt, in dem die 4-ständigen Methylgruppen praktisch gleiche Verschiebungen besitzen, obwohl die Substituenten stark variiert wurden. Spindichteänderungen sind also vom Nickel "abgepuffert" worden. Im Gegensatz dazu zeigen die INDO-Rechnungen am π -Radikal (ohne Spinreservoir) erhebliche Spindichteschwankungen, wenn man beispielsweise einen C^3 -Phenylsubstituenten einführt. Wir simulieren daher den Reservoir-Effekt, indem wir die INDO-Resultate aus einer bestimmten Modellrechnung so normalisieren, daß die π -Spindichte in Position 3 stets den willkürlichen Wert 1 erhält.

Das Ergebnis von INDO-Rechnung und Normalisierung zeigt Formel 61. Hierbei wurden die Spindichten an den Methylprotonen für

vier Diederwinkel ⁸⁵⁾ berechnet; wie immer legten wir die von Pople ⁸⁵⁾ empfohlene Standardgeometrie zugrunde.



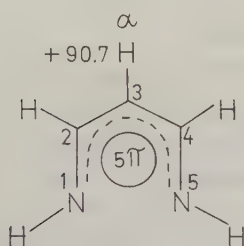
Die Spindichte an den 3-ständigen Methylprotonen ist positiv, was nach Gleichung (10) und in Übereinstimmung mit 60 einer Tieffeldverschiebung entspricht. Daß die Spindichtennormalisierung theoretisch erlaubt ist, zeigt der Vergleich mit 62, das praktisch dieselben Parameter liefert, obwohl die ursprünglichen Spindichten sehr verschieden von denen in 61 waren. In der erstmaligen INDO-Berechnung des Ethylradikals 62 hat Pople ⁸⁴⁾ die exakt erfüllte $\cos^2 \theta$ -Abhängigkeit nicht erwähnt; man findet sie aber auch bei anspruchsvolleren Rechenmethoden bestätigt ^{79,80)}. Rechnet man den winkelabhängigen Spindichtenanteil $+0.1087$ nach Gleichung (10) in die reduzierte Verschiebung um, so erhält man $\Delta_2 = -6565.5 \text{ ppm}$, also einen viel höheren Betrag als den experimentellen (-200 ppm). Ursache hierfür ist, daß der Ligand im p_z -Orbital der Position 3 nur den Bruchteil 0.0305 eines ungepaarten Spins trägt, während die Rechnung am π -Radikal 61 vor der Normalisierung $g^\pi = 0.446$ ergab. Aus dem Verhältnis dieser beiden π -Spindichten folgt, daß nur 0.068 ungepaarte Elektronen in jedem der beiden Liganden des Nickelkomplexes auftreten, während ca. 93% der beiden ungepaarten Elektronen am Nickel bleiben. Somit existiert also tatsächlich ein Spinreservoir.

Bei der Verwendung von allen INDO-Spindichten, die auf $g^\pi \equiv 1$ in 3-Stellung des π -Radikals normalisiert wurden, tritt folglich anstelle von Gleichung (10) die neue Umrechnungsbeziehung

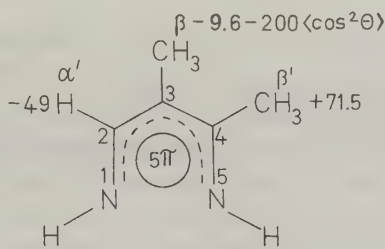
(13); sie wird sämtlichen folgenden Modellrechnungen zugrunde gelegt. Die so berechneten theoretischen Verschiebungen in 63

$$\mathcal{J}_1 = -1840 \cdot \mathcal{J}_{\text{norm.}}^{\text{INDO}} \quad (\text{ppm}) \quad (13)$$

und 64 seien nun mit den experimentellen $\mathcal{J}$ -Werten in 59 und 60 verglichen. Die in 63 errechnete α -Verschiebung ist um ca. 30%



63(INDO)



64(INDO)

geringer als die in 59 beobachtete von +128.5ppm. Das α -Proton trägt negative Spindichte infolge Spinpolarisation der CH-Bindungselektronen durch die positive π -Spindichte an der Ringposition 3 (Hundsche Regel ⁸⁷⁻⁹⁰). Da in der 2-Position von 64 negative π -Spindichte herrscht (vgl. 58), erhält das α' -Proton positive Spindichte mit der theoretischen Verschiebung -49ppm. Die Abweichung vom experimentellen Wert (-380ppm in 60) ist sehr groß und muß daher auf eine zusätzliche Wechselwirkung mit dem Nickelatom zurückgehen, die bei der Modellberechnung nicht erfaßt wird (vgl. W-Weg in Abschnitt 13.2).

Auf die Methylgruppe in der 4-Stellung von 64 wird negative π -Spindichte ohne Vorzeichenwechsel übertragen; die Übereinstimmung der berechneten positiven β' -Verschiebung mit den experimentellen Werten in 59 und 60 ist akzeptabel, der störende Einfluß des Nickels also nicht mehr groß. In der 3-Stellung von 64 wurde der winkelabhängige Anteil der β -Verschiebung zur Eichung benutzt; der winkelunabhängige hat gegenüber dem empirischen Wert $\mathcal{J}_0$ aus Gleichung (12) das falsche Vorzeichen. Vermutlich liegt hier ein Artefakt des INDO-Verfahrens vor; andere Näherungsmethoden ^{69,79,80} liefern nämlich positive $\mathcal{J}_0$ -Werte,

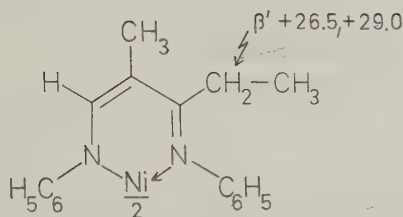
allerdings mit nur halb so großen Beträgen wie in Gleichung (12). An nicht isolierbaren Nickelkomplexen wurden kürzlich ähnliche Beobachtungen gemacht ⁹¹⁾; die ESR-Spektroskopie ist zur Entscheidung des Vorzeichens zu wenig empfindlich. Aus den theoretischen Analysen ^{79,80,92)} ging auch hervor, daß der winkelabhängige Anteil $\mathcal{A}_2$ etwa zu gleichen Teilen auf Spinpolarisation und auf Hyperkonjugation ^{89,93,94)} zurückzuführen ist.

7.6 Spinübertragung auf β' -Methylenprotonen

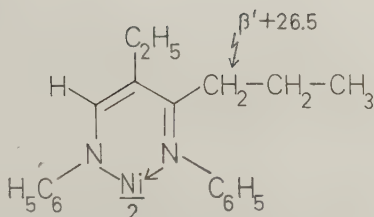
Nach 57 und 58 darf man für die C^2 - und C^4 -Kohlenstoffatome negative π -Spindichte erwarten. Ihr Vorzeichen läßt sich durch Korrelation ungepaarter Elektronen mit den Bindungselektronen tiefer gelegener π -Orbitale verstehen: Durch die hohen positiven Spindichten an den Positionen 1,3 und 5 werden die beiden Elektronen eines gefüllten Molekülorbitals so polarisiert, daß sich das positiv spinnende Bindungselektron etwas häufiger an diesen Zentren aufhält. Zum Ladungsausgleich bleibt in den Positionen 2 und 4 negativer Spin mit erhöhter Antreffwahrscheinlichkeit zurück.

Obwohl für die β' -Methylenprotonen die gleichen Spinübertragungs-Mechanismen wie in β -Position wirksam sein sollten, ließ sich die Winkelabhängigkeit ihrer reduzierten Verschiebungen nicht ganz so gut erfassen. Der Mittelwert aller gemessenen β' -Methylverschiebungen beträgt $\mathcal{A}(\beta'H) = +53 \pm 3 \text{ ppm}$; die Daten findet man für 15a-d, 16a,f-h, 17a,b,d,f-o,s und 18i im experimentellen Teil.

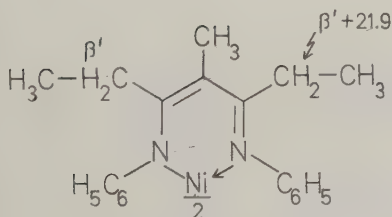
Die auf den absol. Nullpunkt extrapolierte, gemittelte β' -CH₂-Verschiebung von 56 beträgt $\mathcal{A}(\beta'H) = +77 \pm 2 \text{ ppm}$ und entspricht, wie schon erwähnt, einem Ruhewinkel $\theta_0 = 30^\circ$, woraus $\cos^2 30 = 0.75$ folgt. Die Differenz der genannten β' -Verschiebungen liefert nach Gleichung (11) $77 - 53 = +24 \text{ ppm} = 0.25 \mathcal{A}_2$, also $\mathcal{A}_2 = 96 \pm 10 \text{ ppm}$. Überträgt man diesen Wert auf die β' -Protonen in 65 und 66, für deren Ruhekonformation ein Winkel $\theta = 60^\circ$ ($\cos^2 60 = 0.25$) wahrscheinlich ist, ^{2,95-99)} und vergleicht mit der beobachteten β' -Verschiebung von $+27 \pm 2 \text{ ppm}$, so liefert Gleichung (11) einen winkelunabhängigen Verschiebungsanteil $\mathcal{A}_2 = +3 \text{ ppm}$. Dieser Wert stimmt mit der für 55 gemessenen Verschiebung $\mathcal{A}_0 = +4.2 \text{ ppm}$ überein. Abweichungen sind erkennbar bei den symmetri-



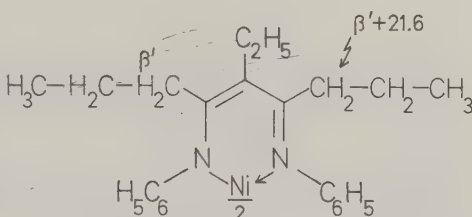
65 (16c)



66 (16d)



67 (17p)..



68 (17r)

schen Komplexen 67 und 68 mit einer um 5ppm geringeren β' -CH₂-Verschiebung. Diese β' -CH₂-Verschiebung von +22ppm ergäbe mit unverändertem $\mathcal{A}'_2$ -Parameter einen winkelunabhängigen Anteil $\mathcal{A}'_0 = -2\text{ppm}$, doch zeigt die Testverbindung 55 in diesem Bereich überhaupt kein Signal. Der somit auftretende Widerspruch ist allerdings nur quantitativer, nicht qualitativer Natur. Es ist denkbar, daß in den mit Substituenten überladenen Komplexen 67 und 68 Rotationshinderungen und Deformationen ungeklärten Typs auftreten, die auch die Wirksamkeit verschiedener Mechanismen der Spinübertragung beeinflussen. Dann wäre ein quantitativer Vergleich mit anderen Komplexen nicht mehr statthaft und eine Simulation der Temperaturkurven nach Polzer ²⁾ wegen des Fehlens von ausreichend gesicherten Rotationsbarrieren nicht mehr durchführbar.

Als vermutlich beste empirische Beschreibung gelte also Gleichung (14):

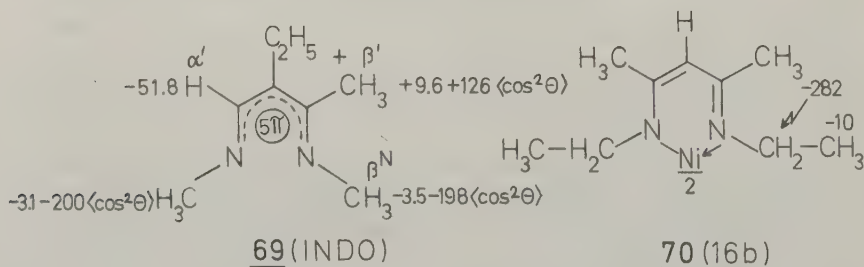
$$\mathcal{A}(\beta'H) = +3 + 96 \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (\text{ppm}) \quad (14)$$

Die Analyse der INDO-Rechnung (beispielsweise für 64) führt zusammen mit Gleichung (13) auf Gleichung (15), die recht ordentlich mit Gleichung (14) übereinstimmt.

$$\delta(\beta' \text{ INDO}) = +9 + 125 \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (\text{ppm}) \quad (15)$$

7.7 Spinübertragung auf β^N -Methylenprotonen

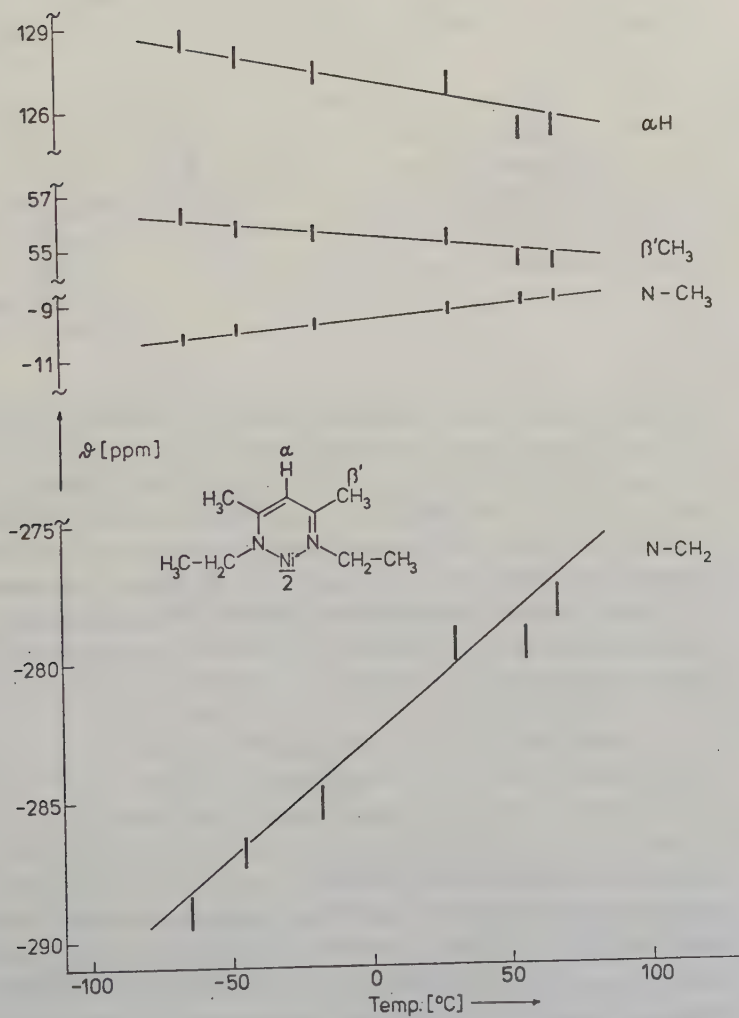
In Formelbild 69 sind neben den theoretischen INDO-Verschiebungen der N-Methylgruppen (geringe Substituentenabhängigkeit)



auch die des α' -Protons und der β' -Methylgruppe reproduziert, um die Konsistenz mit 64 und mit Gleichung (15) zu zeigen. Wegen $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.5$ bei freier Rotation wird die N-Methylverschiebung zu etwa -103ppm berechnet. Die beobachteten Werte (z.B. in 59) liegen um -260ppm; das Nickel liefert also viel mehr positive Spindichte an die N-Methylprotonen, als für ein π -Radikal zu erwarten wäre.

Wie 70 zeigt, besitzt die N-CH₂-Gruppe eine noch etwas negativere Verschiebung als die N-CH₃-Gruppe, entgegen den Verhältnissen an den Positionen 2 bis 4 des Chematringes. Außerdem weisen die reduzierten N-CH₂-Verschiebungen in Abbild. 9 nur einen relativ schwachen Temperaturgang auf, der beinahe noch innerhalb der Fehlergrenze liegt. Gründe für diese geringe Temperaturabhängigkeit mögen die konformative Fixierung der N-CH₂-Gruppe im Komplexmolekül und ein dominierender, winkelunabhängiger Verschiebungsanteil sein. Berücksichtigt man nämlich die mögliche Spinübertragung aus dem NiN- σ -Orbital auf Substituenten am Stickstoff (Doppelpfeil in Formelbild 71), so muß in Gleichung (11) ein zusätzlicher Verschiebungsanteil $\delta_o^{\sigma} + \delta_2^{\sigma} \langle \cos^2 \theta^{\sigma} \rangle$ hinzukommen¹⁰⁰⁾. Mit der Definition von $\theta^{\sigma} = 90^\circ - \theta^{\pi}$, wobei θ^{π} wie früher den Diederwinkel zwischen dem

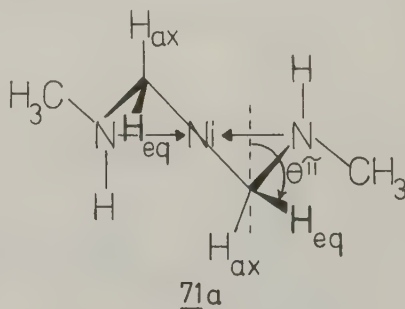
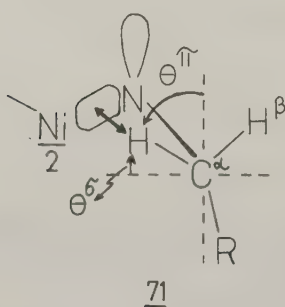
Abbild. 9: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 15b in Abhängigkeit von der Temperatur



spintragenden p_z -Stickstofforbital und der $C^{\alpha}H^{\beta}$ -Bindung in 71 bedeutet, ergibt sich folgender Ansatz:

$$\mathcal{A}(\beta^{NH}) = \mathcal{A}_0^N + \mathcal{A}_2^N \langle \cos^2 \theta^{\pi} \rangle + \mathcal{A}_0^{\sigma} + \mathcal{A}_2^{\sigma} \langle \cos^2 (90 - \theta^{\pi}) \rangle \quad (16)$$

In Gleichung (16) setzen wir laut 69 $\mathcal{A}_0^N = 0 \pm 4 \text{ ppm}$ und $\mathcal{A}_2^N = -199 \text{ ppm}$, da die INDO-Rechnungen am π -Radikal für die großen



$\mathcal{A}_2$ -Werte recht vernünftige Ergebnisse lieferten, während der kleine $\mathcal{A}_0$ -Anteil mit falschem Vorzeichen berechnet wurde. Mit der aus den Komplexen 15a, 16f und 17a gemittelten N-CH₃-Verschiebung von $-260 \pm 10 \text{ ppm}$ und $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.5$ erhält man Gleichung (16a). Für die N-Ethylgruppe von 70 kann man die übliche ²⁾ Ruhekonformation annehmen, bei der θ^{π} etwa 60° beträgt (vgl. 71). Nach Eliminierung der Temperaturabhängigkeit der N-CH₂-Verschiebung von 70 (Abbild. 9) durch Extrapolation auf 0 K ergibt sich Gleichung (16b).

$$\text{N-CH}_3: -260 = 0 - 199 \cdot 0.5 + \mathcal{A}_0^{\sigma} + \mathcal{A}_2^{\sigma} \cdot 0.5 \quad (16a)$$

$$\text{N-CH}_2: -305 = 0 - 199 \cdot 0.25 + \mathcal{A}_0^{\sigma} + \mathcal{A}_2^{\sigma} \cdot 0.75 \quad (16b)$$

Daraus berechnen sich die neuen Parameter zu $\mathcal{A}_0^{\sigma} = +30 \pm 5 \text{ ppm}$ und $\mathcal{A}_2^{\sigma} = -380 \pm 20 \text{ ppm}$. Eine Absicherung gestattet der von Ho und Reilley ¹⁰⁰⁾ hergestellte Komplex 71a mit nur fünfgliedrigem Chelatring, aber reiner σ -Spinfortleitung. Seine auf 25° reduzierte, gemittelte N-Methylverschiebung (-146 ppm) und der für die Ethylenprotonen berechnete $\mathcal{A}_2^{\sigma}$ -Parameter (-215 ppm) sind geringer als in meinen N-Alkyl-Komplexen, doch findet sich in

beiden Fällen die gleiche Relation $\delta_2^{\text{N}} = (1.46 \pm 0.05) \cdot \delta(\text{N-CH}_3)$.

Mit der solchermaßen abgeschätzten Winkelabhängigkeit läßt sich der relativ bescheidene Temperaturgang der N-CH₂-Verschiebung (Abbild. 9) noch klarer herausstellen, wenn man Gleichung (16) umformt zu (16c):

$$\delta(\beta^{\text{NH}}) \approx -350 + 180 \langle \cos^2 \theta^{\pi} \rangle \quad (\text{ppm}) \quad (16c)$$

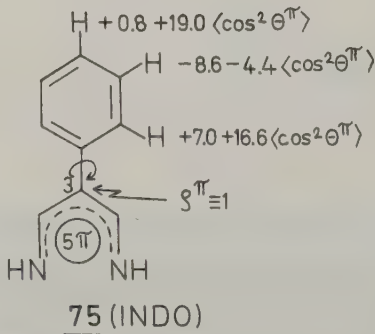
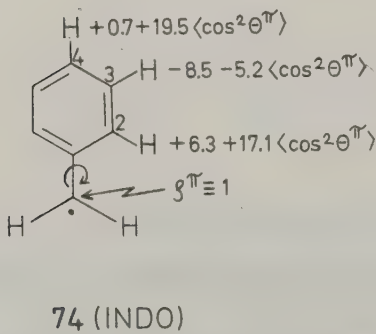
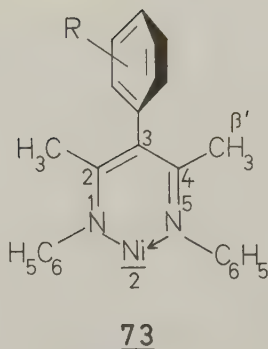
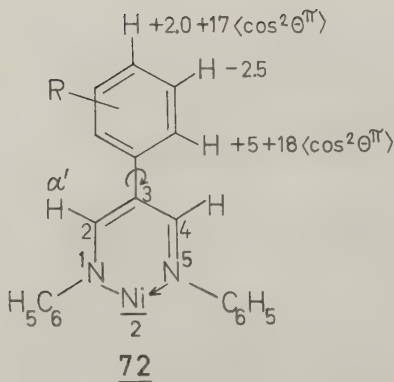
Wegen des dominierenden σ -Einflusses erreicht die Verschiebung den Maximalbetrag, wenn $\theta^{\pi} = 90^\circ$ wird. Einen derartigen Diederwinkel nimmt das α' -Proton ein, für das im INDO-Modell 64 die viel zu kleine Verschiebung von -49ppm errechnet wurde. Nach vorstehender Abschätzung muß ein σ -Betrag von -350ppm hinzukommen, so daß als gesamte α' -Verschiebung -400ppm zu erwarten sind. Die experimentellen Werte um -380 ± 20 ppm stimmen damit gut überein.

8. Spinübertragung auf rotationsbehinderte Arylreste

8.1 Experimentelle und theoretische Winkelabhängigkeit der aromatischen Verschiebungen in Komplexen 72

In Nickelkomplexen 72 vom Malondianil-Typ hängt die Spindichteübertragung auf Arylgruppen in Position 3 vom Interplanarwinkel θ^{π} ab. Demzufolge verkleinern sich die reduzierten Verschiebungen der aromatischen Protonen bei thermischer Anregung der Arylrotation. Polzer ²⁾ konnte die Temperaturabhängigkeit unter Annahme eines vernünftigen Rotationspotentials simulieren und ermittelte die in 72 eingetragene Winkelabhängigkeit der Verschiebungen. Hierbei wurde die Parameterwahl durch Komplexe mit sterisch fixierten Arylresten gesichert, die ich zu diesem Zweck synthetisierte und nachstehend beschreibe. So erreicht man in den Nickelkomplexen 73 des Acetylaceton-dianils wegen der flankierenden β' -Methylgruppen in 2- und 4-Stellung eine weitgehende Entkopplung der π -Systeme von Chelatring und Arylgruppe, da die Interplanarwinkel nahe bei 90° liegen ($\cos^2 90^\circ = 0$).

Als theoretisches Modell für die Spinübertragung auf den Phenylring kann das Benzylradikal 74 gelten. Die im INDO-Verfahren für variable Interplanarwinkel θ^{π} errechneten Spindichten wurden zu-



nächst in der früher beschriebenen Weise (Abschnitt 7.5) normalisiert, so daß die π -Spindichte am exocyclischen C-Atom 1 betrug. Damit wird die "Pufferwirkung" des Spinreservoirs am Nickel berücksichtigt. Anschließend benutzte ich den gleichen empirischen Faktor zur Umrechnung in reduzierte Verschiebungen, der sich in Gleichung (13) aus den Alkyl- β -Verschiebungen ergeben hatte. Wie die in 74 eingetragenen Zahlenwerte zeigen, ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in 72 zwar nicht perfekt, aber überraschend gut. Hierbei ist die Wahl des Bindungsabstandes zwischen Phenylring und CH_2 -Gruppe entscheidend; er würde bei allen beschriebenen Rechnungen entsprechend den Standardempfehlungen ^{85b)} auf 1.46 Å festgelegt. Schon die Verkürzung auf 1.40 Å führt zu wesentlich höheren Verschiebungen.

Fast die gleichen theoretischen Verschiebungen ergeben sich bei der analog durchgeführten INDO-Berechnung des π -Radikals

75 (Normalisierung auf π -Spindichte 1 in 3-Position). Im folgenden wurden daher stets nur Benzylradikale wie 74 berechnet.

8.2 Reduzierte Verschiebungen der Komplexe 73

Zunächst ist zu bestätigen, daß der bei orthogonaler Konformation 73 im Vergleich zu 72 verminderte Spindichtefluß in die Arylgruppen vom Spinreservoir am Nickel abgepuffert wird. In den Abbildungen 10-16 und 18-20 sind die reduzierten Verschiebungen $\mathcal{J}_i$ der entsprechenden Nickelkomplexe gegen die Temperatur aufgetragen. In allen Fällen findet man die gleichen $\mathcal{J}$ -Werte für β' -Methylprotonen und Anilinoprotonen wie beim Acetylacetondianil-Komplex 15c (Tab. 21, S. 191). Außerdem sind die Verschiebungen der m-ständigen Anilinoprotonen (NmH) mit denen in 72 identisch (-21ppm) und temperaturinvariant, wie bei unveränderter Spindichte zu erwarten.

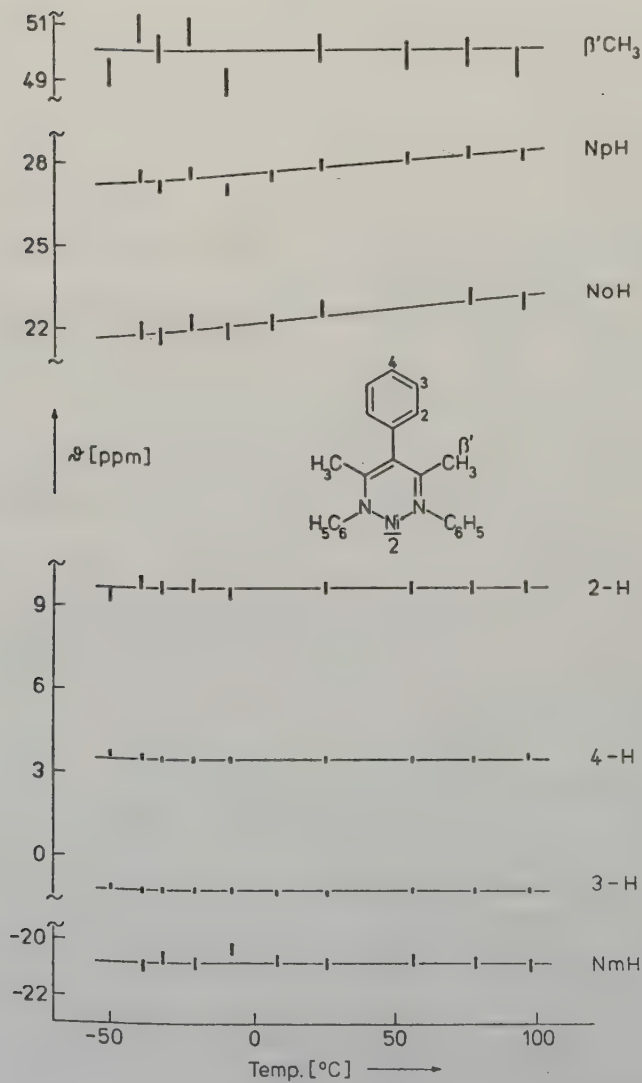
Für die aromatischen Wasserstoffatome (2-H, 3-H etc.) am C^3 -gebundenen Arylrest ergeben sich viel kleinere Verschiebungen als bei 72, weil die π -Konjugation zum Chelatring weitgehend erloschen ist. Sie sind in den Abbildungen 10 und 11 praktisch gleich, weil flankierende Methyl- und Ethylgruppen gleichermaßen zur Orthogonalstellung des Phenylringes führen, und sind außerdem temperaturkonstant, weil die thermische Rotationsanregung sehr erschwert ist.

In Abbildung 12 ist die positive 4-H-Verschiebung (Abbild. 10) durch die negative von 4-CH₃ ersetzt. Entsprechend ist aus der negativen 3-H-Verschiebung eine positive für 3-CH₃ (Abbild. 13) geworden. Diese Vorzeichenumkehr entspricht nach Abschnitt 7.5 der Erwartung.

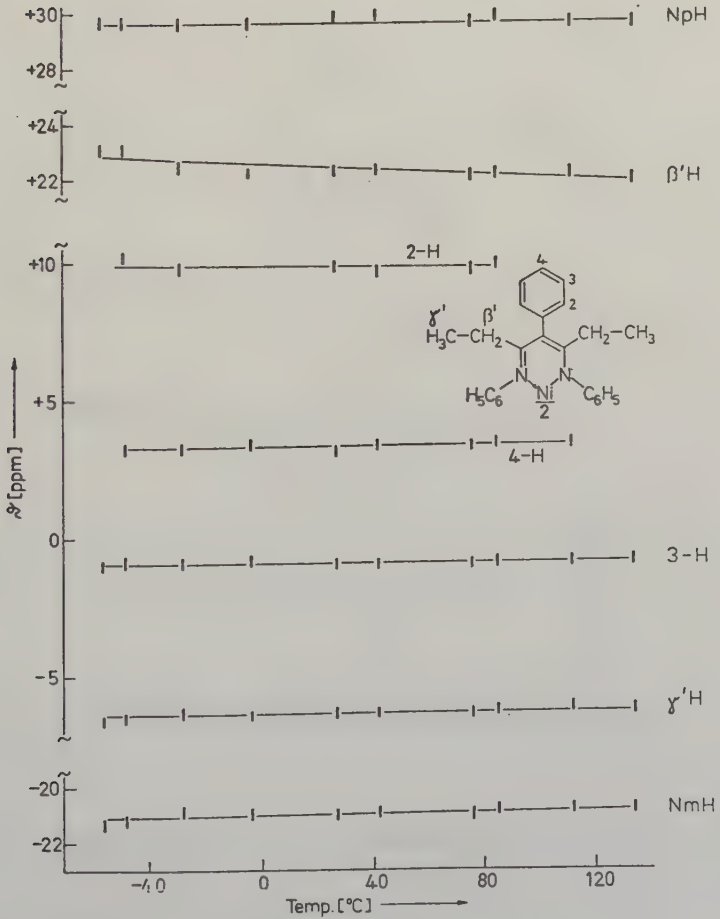
8.3 Analyse orthogonaler Arylsubstituenten

Die für 4-H in 17b und 17e gemessene reduzierte Verschiebung beträgt +3.5ppm (Abbild. 10 und 11); sie ist also wesentlich größer als der winkelunabhängige Anteil in 72 oder 74. Um zu prüfen, ob als Ursache ein zum Chelatring nicht völlig orthogonaler Phenylrest in Frage kommt, synthetisierte ich 17l mit dem sperrigeren Durylsubstituenten und fand für 4-H +3.4ppm (Abbild. 14). Bei diesem Vergleich ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Verschiebungen aromatischer Protonen im Liganden bestenfalls auf ± 0.2 ppm feststellbar sind und daher die Genauig-

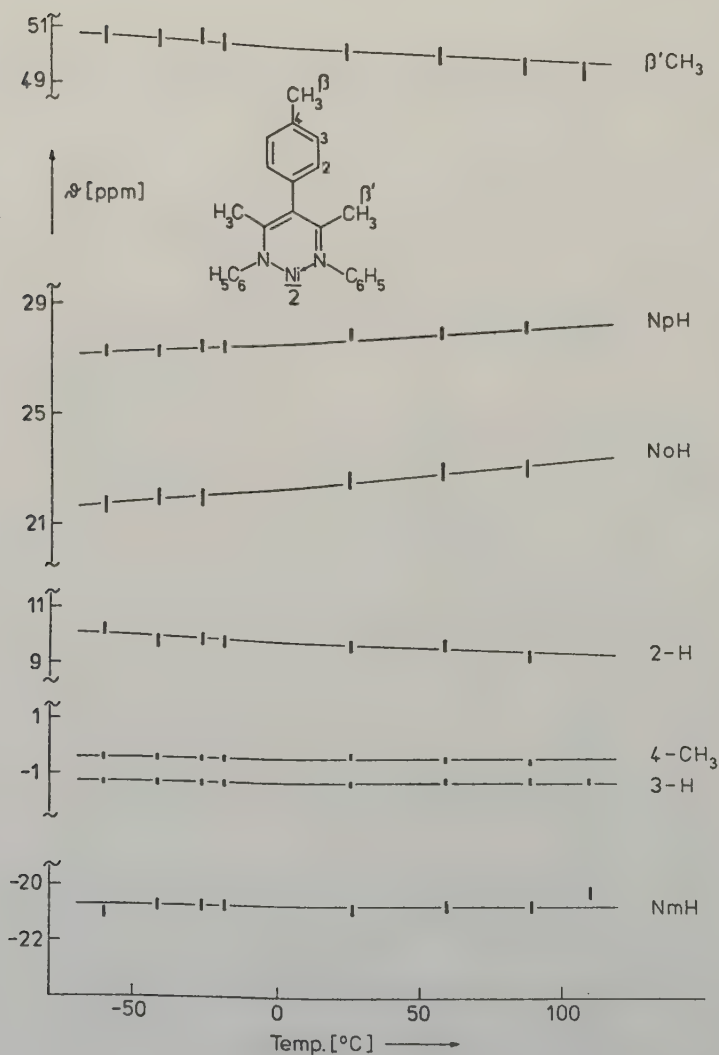
Abbild. 10: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17b in Abhängigkeit von der Temperatur



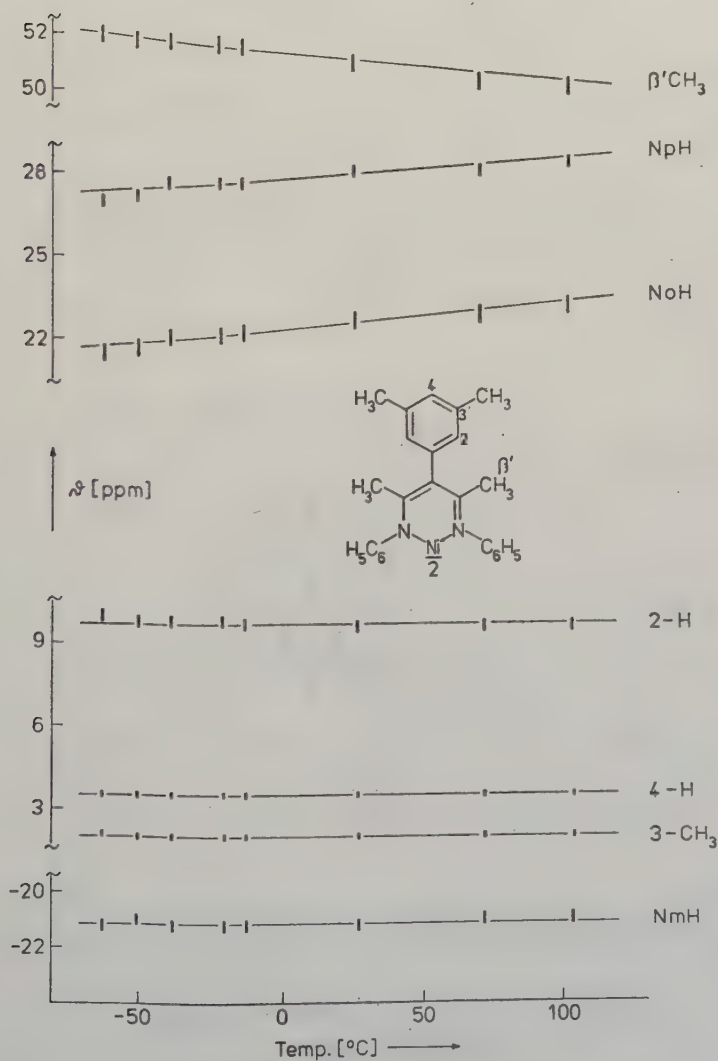
Abbild. 11: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17e in Abhängigkeit von der Temperatur



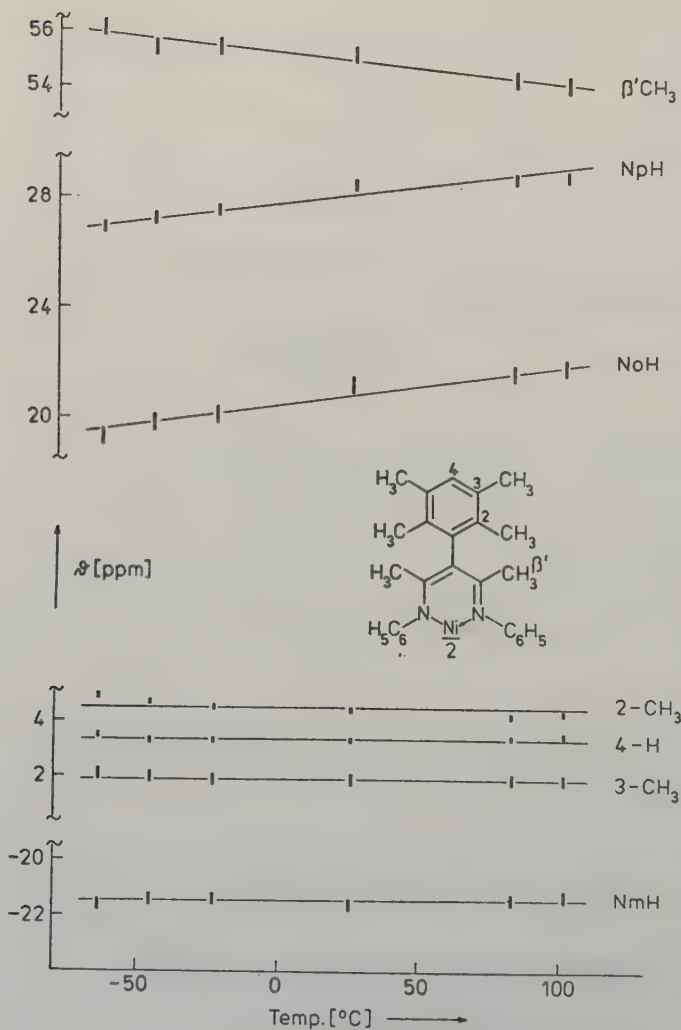
Abbild. 12: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17g in Abhängigkeit von der Temperatur



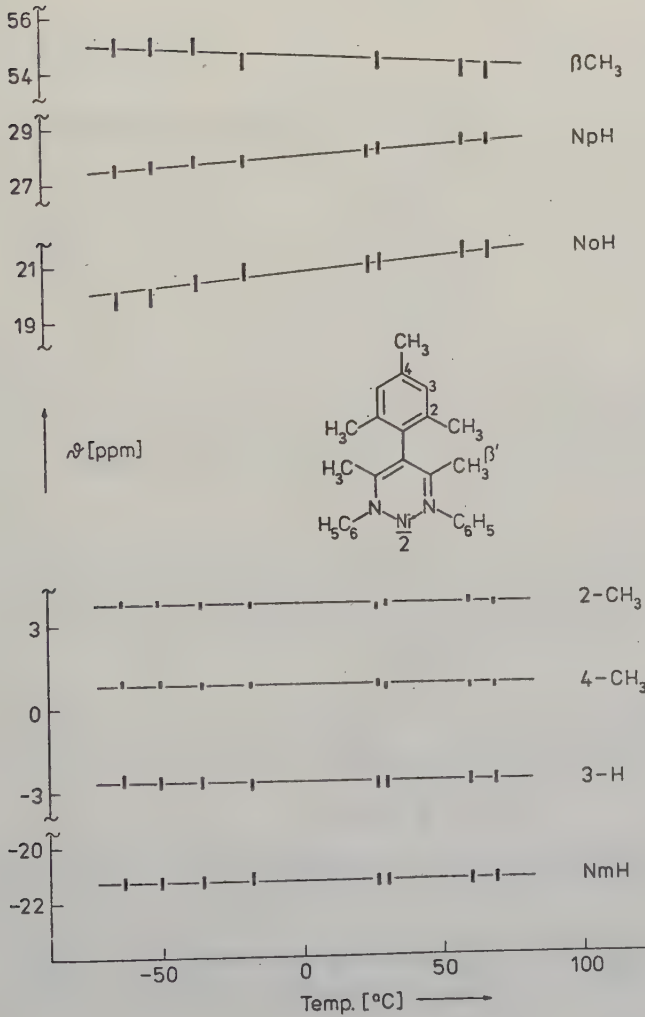
Abbild. 13: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17j in Abhängigkeit von der Temperatur



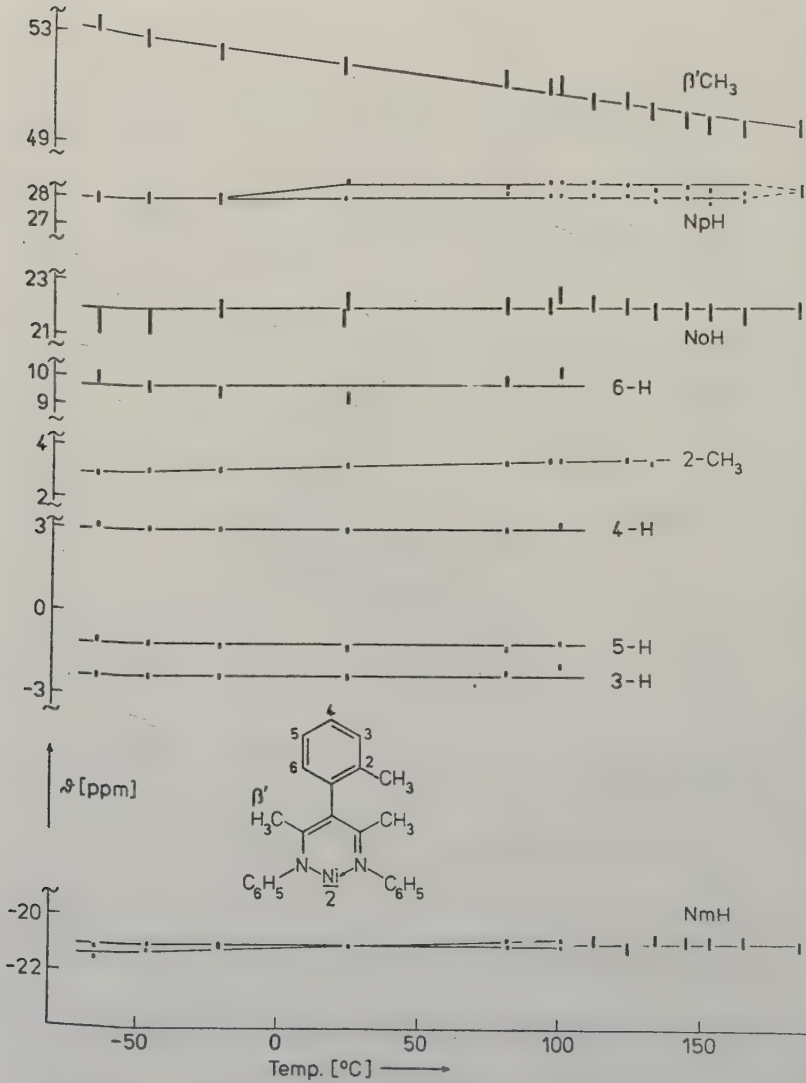
Abbild. 14: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 171 in Abhängigkeit von der Temperatur



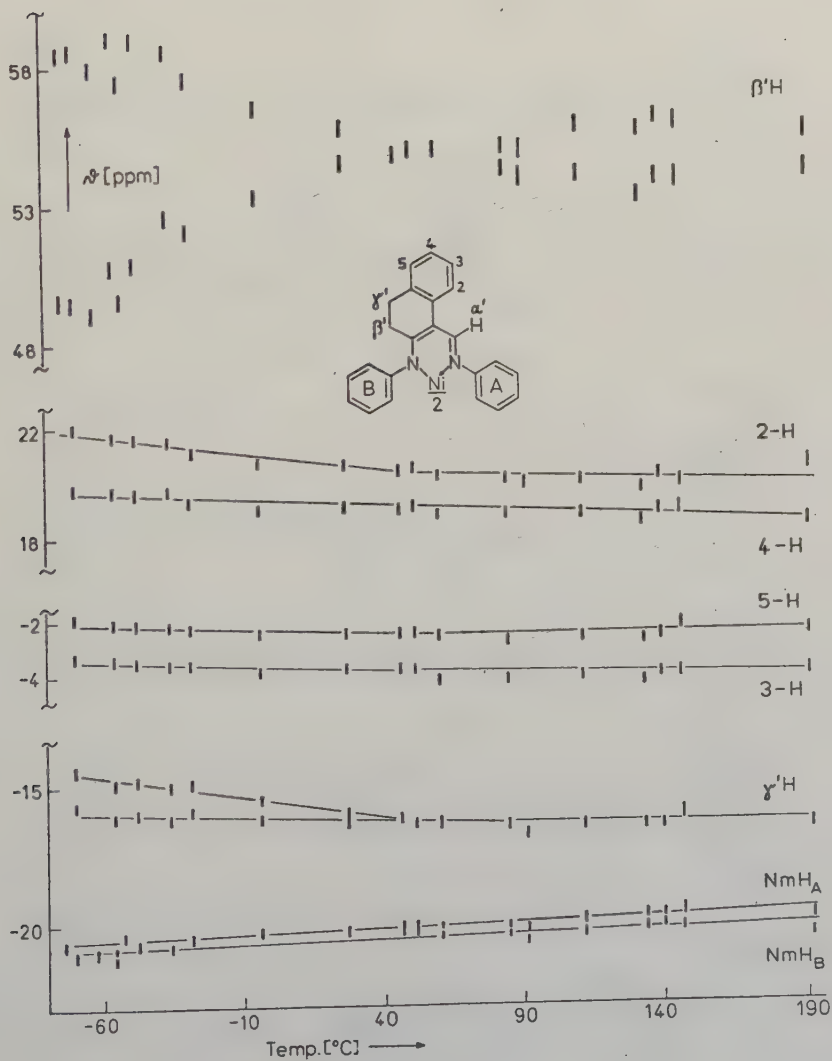
Abbild. 15: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17k in Abhängigkeit von der Temperatur



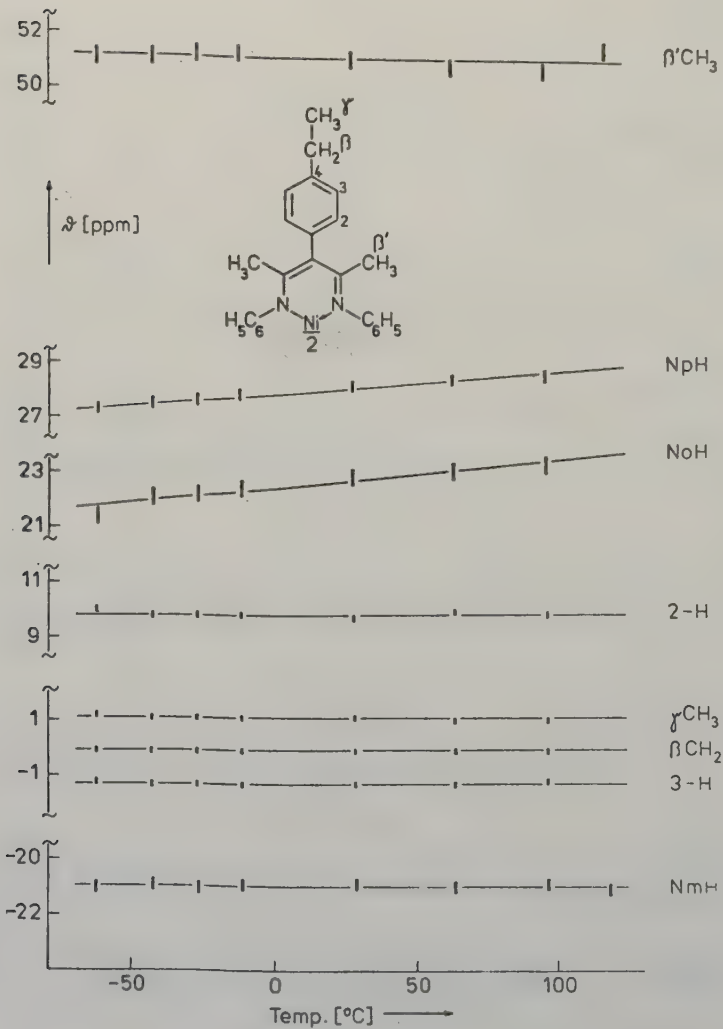
Abbild. 16: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17f in Abhängigkeit von der Temperatur



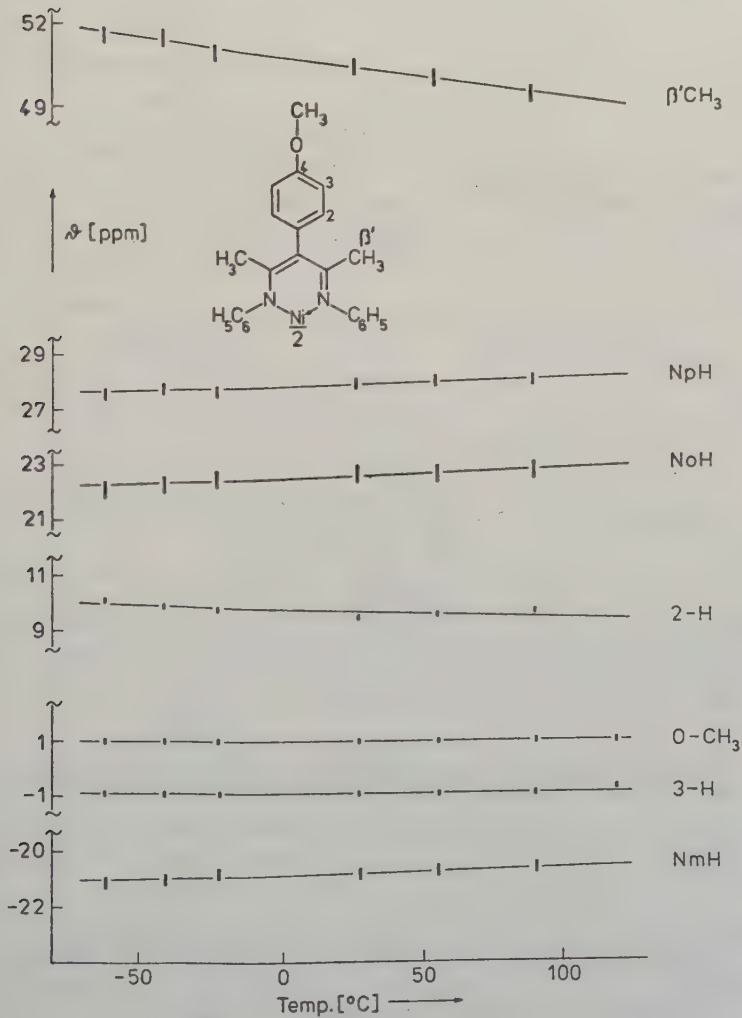
Abbild. 17: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18o in Abhängigkeit von der Temperatur



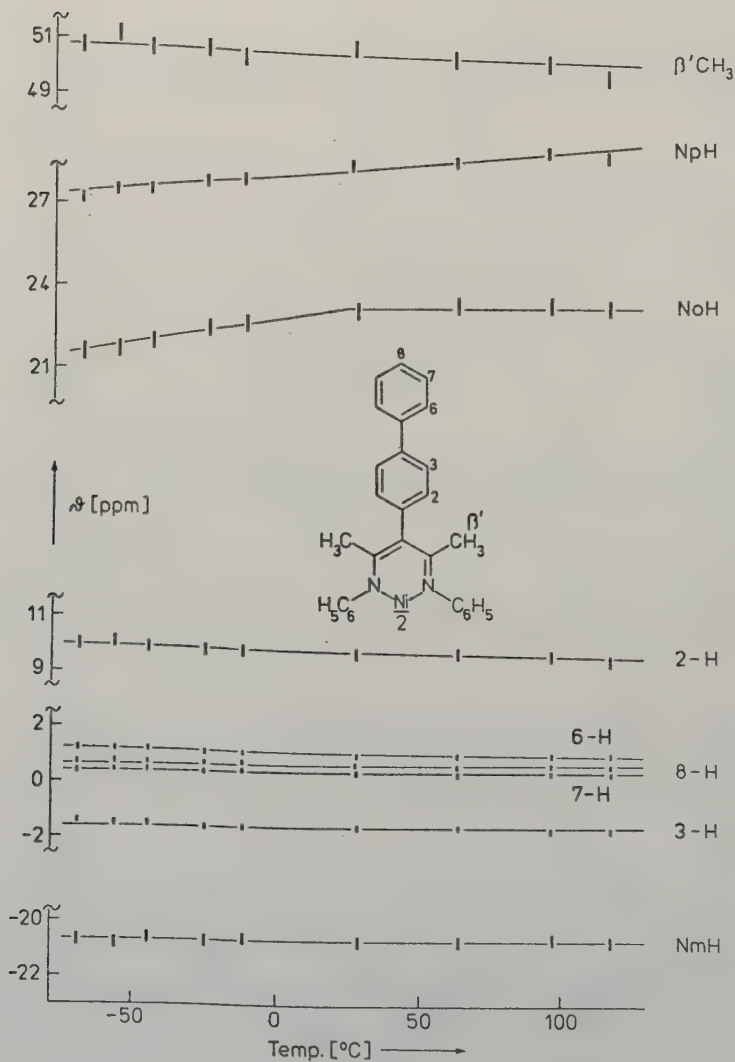
Abbild. 18: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17h in Abhängigkeit von der Temperatur



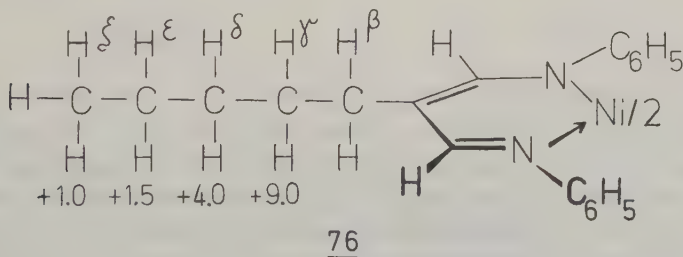
Abbild. 19: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17i in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 20: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17m in Abhängigkeit von der Temperatur



keit der relativ geringen $\Delta\rho$ -Werte der Komplexe beeinträchtigen. Ein solcher Einwand gilt nicht für die gut lokalisierbaren Methylsignale. Die 4-CH₃-Verschiebung in 17g liegt bei -0.4ppm (Abbild. 12), während in 17k (Abbild. 15) mit dem Mesitylsubstituenten +0.8ppm gefunden werden. Dieser Vorzeichenwechsel geht offensichtlich darauf zurück, daß völlige Orthogonalität erst beim Mesitylkomplex 17k, aber noch nicht beim 4-Tolyl-Derivat 17g verwirklicht ist. Daß diese positive 4-CH₃-Verschiebung für vollständige Auslöschung der π -Delokalisierung zu erwarten ist, zeigt der Vergleich mit der terminalen Methylgruppe in Polzers ²⁾ Nickelkomplex 76: Die über ein 6-Gerüst von fünf C-Atomen an den δ -Protonen induzierte Verschiebung von +1.0ppm entspricht der 4-CH₃-Verschiebung von 17k, wobei ebenfalls fünf C-Atome zwischengeschaltet sind.



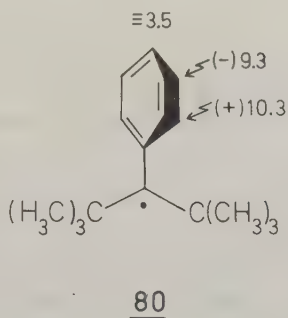
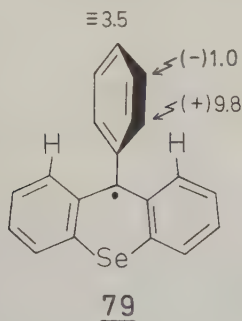
In entsprechender Weise ist vermutlich der Durylrest von 17l streng orthogonal eingestellt. Seine 3-CH₃-Verschiebung ist mit +1.9ppm (Abbild. 14) etwas geringer als die von 17j (Abbild. 13) mit +2.0ppm.

8.4 Winkelabhängigkeit der reduzierten Verschiebungen

Der 2-Tolyl-Komplex 17f (Abbild. 16) zeigt die in 77 verzeichneten, für orthogonal gestellte Arylreste typischen Verschiebungen, wie vorstehend diskutiert. Sie sollten wegen $\theta^\pi=90^\circ$ mit den winkelunabhängigen Verschiebungsanteilen in 72 und 74 übereinstimmen. Beim INDO-Resultat 74 ist die Abweichung für die negativen 3-H-Verschiebung besonders gravierend. Offenbar handelt es sich um einen Defekt dieses Näherungsverfahrens, denn mit den empirischen Parametern in 72 fällt der Vergleich viel günstiger aus.

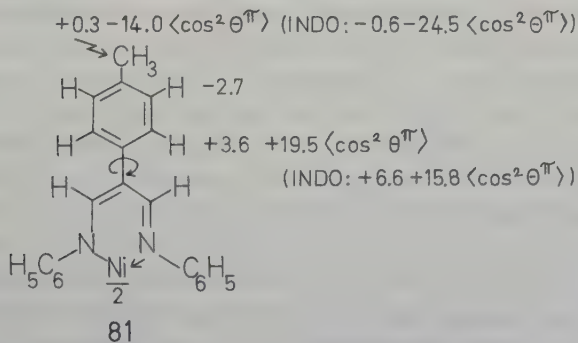
zu suchen. Wegen des geringeren Auflösungsvermögens der ESR-Spektroskopie waren nur zwei geeignete Modellradikale in der Literatur zu finden:

- a) Rechnet man die Kopplungskonstanten des 10-Phenyl-9-selena-xanthyls ¹⁰⁵⁾ derart in reduzierte Verschiebungen um, daß sich in der p-Stellung von 79 der gleiche Betrag wie bei 17b ergibt, so stimmen auch die m- und p-Verschiebungen mit 17b überein (Abbild. 10).



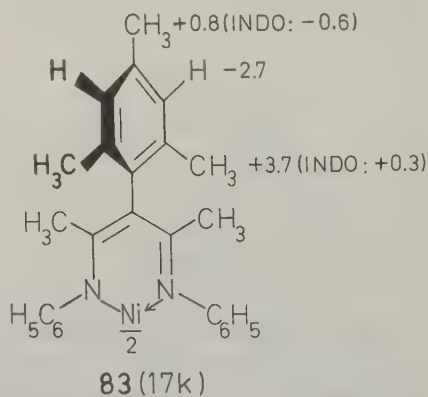
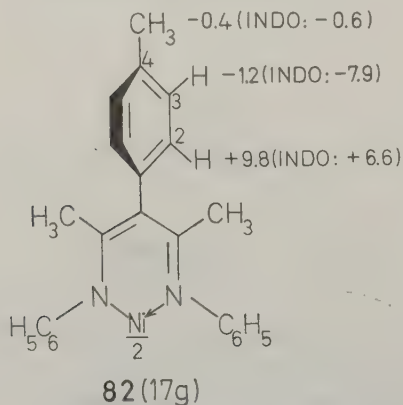
- b) Bei der gleichen Umrechnung der nicht eindeutig zugeordneten Kopplungen ¹⁰⁶⁾ des Radikals 80 beschränkt sich die Übereinstimmung nur noch auf die o-Stellung.

Für die genauer meßbaren Methylverschiebungen sei nun der analoge Vergleich von empirischer Winkelabhängigkeit und INDO-Resultaten mit den von mir hergestellten Komplexen durchgeführt. Die von Polzer ²⁾ aus der Temperaturabhängigkeit der 4-CH₃-Verschiebungen ermittelten Parameter sind in 81 notiert. Das



daneben verzeichnete INDO-Resultat gibt für den winkelabhängi-

gen Anteil das negative Vorzeichen richtig wieder. Es rührt wie in Kapitel 7 von der Übertragung positiver p_z -Spindichte (diesmal vom aromatischen C^4 -Atom) auf die β - CH_3 -Protonen her. Der winkelabhängige 4-Methylanteil ist dagegen in 81 empirisch positiv, laut INDO aber negativ. Die Übereinstimmung im 4-Tolyl-Derivat 82 täuscht, da erst im Mesityl-Derivat 83 die Orthogonalität voll erreicht wird: Wie für $\theta\pi=90^\circ$ aus den empi-

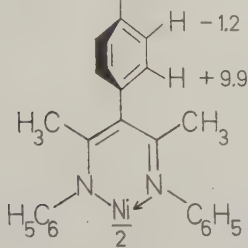


rischen Parametern in 81 vorherzusehen, ist die 4- CH_3 -Verschiebung positiv.

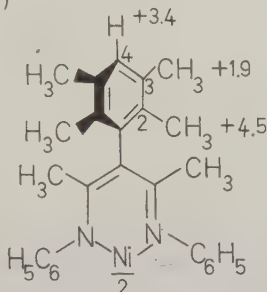
Die Ursache hierfür liegt darin, daß in der INDO-Näherung auch bei totaler Orthogonalität noch zuviel Spindichte im π -System induziert wird und wegen Hyperkonjugation negative 4- CH_3 -Verschiebung bewirkt. Die Anwesenheit geringer positiver π -Spindichte am C^4 -Kohlenstoff läßt sich bei 82 experimentell zeigen: Eine Ethylgruppe anstelle des p-Methylsubstituenten bevorzugt die in 84 gezeigte Konformation ²⁾, in der die Hyperkonjugation wegen $\cos^2 60 = 0.25$ nur halb so wirksam ist wie bei der Methylgruppe mit $\langle \cos^2 \theta\pi \rangle = 0.5$. Infolgedessen sind sowohl die gemessene (Abbild. 18) als auch die berechnete 4- CH_2 -Verschiebung in 84 weniger negativ als die 4- CH_3 -Verschiebungen in 82.

2- CH_3 -Verschiebungen verhalten sich ungewöhnlich: Im Gegensatz zur üblichen Vorzeichenumkehr findet man sowohl für 2-H als auch für 2- CH_3 positive Verschiebung, wie beispielsweise 82 und 83 zeigen. Die INDO-Berechnung reproduziert die Vorzeichen.

in beiden Fällen richtig und enthüllt auch die Ursache der Anomalie. Im Mesityl-Derivat 83 ist eine Konformation der o-Methylgruppen möglich, in der eines ihrer Protonen direkt über



84

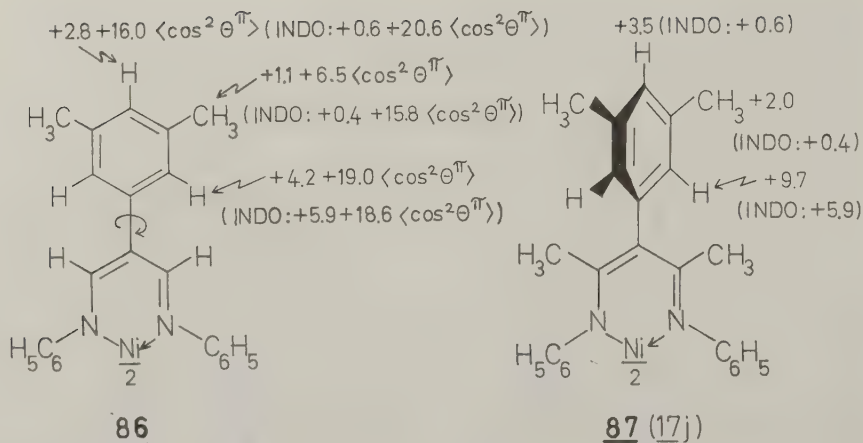


85

dem p_z -Orbital am Chelatring steht, das ja hohe positive Spindichte trägt. Die berechnete negative Spindichte an diesen syn-ständigen Protonen überspielt die positiven Spindichten in allen übrigen Konformationen und verursacht daher nach Gleichung (10) positive Verschiebung. Die beobachtete 2-CH₃-Verschiebung ist im Duryl-Derivat 85 mit +4.5ppm noch etwas positiver als in 83; vielleicht drücken die zusätzlichen Methylsubstituenten die 2-CH₃-Gruppen noch stärker auf den Chelatring. Ein solcher Stützeffekt ist auch für die gegenüber 2,2', 3,3'-Tetramethylbiphenyls verantwortlich ¹⁰⁷). Demgemäß zeigte 77 eine geringere 2-CH₃-Verschiebung.

Für die 3-CH₃-Verschiebung hat Polzer ²⁾ die in 86 notierte Winkelabhängigkeit gefunden. Winkelabhängiger und -unabhängiger Anteil sind positiv; die erwartete Vorzeichenumkehr gegenüber 3-H ist also eingetreten. Die frühere Beobachtung, daß mit der INDO-Näherung eine viel zu hohe (negative) π -Spindichte für die 3-Stellung berechnet wird, drückt sich hier im überhöhten winkelabhängigen Anteil aus. Als Kontrollverbindung stellte ich 87 her; die experimentelle 3-CH₃-Verschiebung +2.0 ppm aus Abbild. 13 (vgl. auch 85) paßt zum empirischen Wert in 86 viel besser als zum INDO-Wert.

In summa stützen meine Ergebnisse auch bei Methylverschiebungen die bisher ermittelten empirischen Parameter; mit INDO-

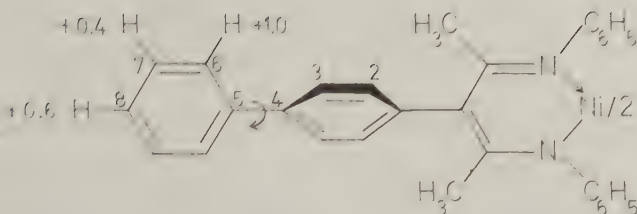


Spindichten besteht allerdings nur mäßig gute Konsistenz.

8.5 Spinfortleitung über den nichtkonjugierten Phenylring

Die um vier sp^2 - und zwei weitere sp^3 -Kohlenstoffatome von der Spinquelle entfernten γ -Methylprotonen in 84 werden noch von negativer Spindichte erreicht, wie die Verschiebung $+1.1\text{ppm}$ zeigt. Praktisch den selben Wert mit $+1.0\text{ppm}$ findet man in 17i für die p-Methoxygruppe (Abbild. 19) in der gleichen Entfernung. Die entsprechende Beobachtung unveränderter Leitfähigkeit über ein Sauerstoffatom anstelle einer CH_2 -Gruppe hatte schon Polzer ²⁾ diskutiert. Steht die Ethylgruppe direkt am Chelatring wie in 16d,f,g oder 17r, so beträgt die $\gamma\text{-CH}_3$ -Verschiebung um $+4\text{ppm}$. Der nahezu orthogonal gestellte Phenylring leitet demnach etwa noch 25% der Spindichte weiter.

Im 4-Biphenyl-yl-Derivat 88 (17m, Abbild. 20) besitzen die Verschiebungen des p-disubstituierten Benzolringes die üblichen Werte. Da in der 4-Stellung fast keine π -Spindichte mehr existiert, zeigen die Verschiebungen des terminalen Phenylringes nicht mehr die übliche Vorzeichenalternanz. Die 6-H-Verschiebung entspricht genau der γ -Verschiebung von 84; die bindungsmäßige Entfernung vom Chelatring ist in beiden Fällen die gleiche. Auch die Verschiebungen der 7- und 8-H-Protonen, die sieben bzw. acht (!) C-Atome von der Spinquelle trennen, sind noch positiv. Neben 84 ist das Beispiel 88 besonders wichtig, weil die Biphenyl-yl-Gruppierung lineare Struktur besitzt und



88

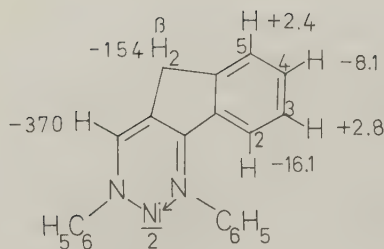
sich nicht zum Chelatring zurückbiegen kann. Trotzdem sind die weitreichenden, positiven Verschiebungen ähnlich groß wie bei der flexiblen Kette in 76; man darf daher vermuten, daß die Spinfortleitung auf Protonen an gesättigten Alkylketten ebenfalls nicht durch Zurückbiegen zum Chelatring zustande kommt, sondern über die Kohlenstoffkette erfolgt. Die Hybridisierung dieser C-Atome spielt dabei anscheinend keine Rolle.

8.6 Asymmetrisch phenylsubstituierte Komplexe

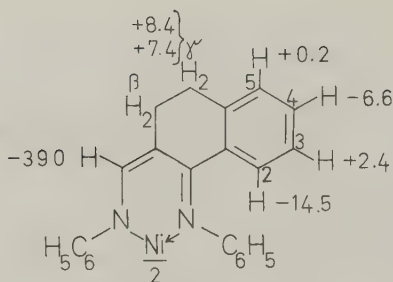
Wie in Abschnitt 7.6 gezeigt, herrscht an den Kohlenstoffatomen 2 und 4 in 52 negative Spindichte. Für dort angeheftete Phenylgruppen erwartet man daher die umgekehrten Verschiebungszeichen wie in der 3-Position. Dies bestätigen die Komplexe 89 (181), 90 (18m) und 92 (14c, Abbild. 21-23), während sich alle übrigen ρ_1 -Werte weder im Betrag noch in der Temperaturabhängigkeit von den vorangehenden Beispielen unterscheiden. Das magnetische Normalverhalten dieses Komplextyps ist damit gesichert.

In 89 und 90 mit Koplanarität von Phenyl- und Chelatring ist die π -Konjugation beinahe optimal. Deshalb sind die 2- und 4-H-Verschiebungen stark negativ, während ich für die 3- und 5-Wasserstoffatome infolge der gewohnten Vorzeichenalternanz geringe positive ρ -Werte finde. Die nach der üblichen Normierung (Abschnitt 7.5) mit Gleichung (13) berechneten INDO-Verschiebungen in 91 (oder auch für das entsprechende π -Radikal von 89) geben die experimentellen Daten recht gut wieder, sieht man von der bekannten Übertreibung der 3- und 5-Verschiebung ab.

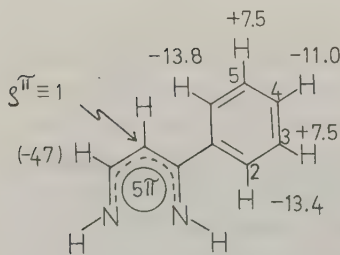
Der umgekehrte Fall eines orthogonalen Phenylrings ist in 92 sicher noch nicht perfekt verwirklicht. So erkennt man einen



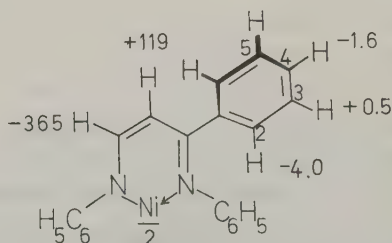
89



90



91 (INDO)



92

über das π -System geleiteten Spindichtebeitrag am Vorzeichenwechsel innerhalb der Ringverschiebungen und an deren noch merklicher Temperaturabhängigkeit. Genauere Aussagen bezüglich des Interplanarwinkels zwischen Chelatring und Phenylsubstituent sind nicht möglich, weil eine Modellverbindung mit $\theta\pi=90^\circ$ fehlt und das INDO-Verfahren für diesen Fall zu keinem brauchbaren Ergebnis führt (vgl. Abschnitt.12.1).

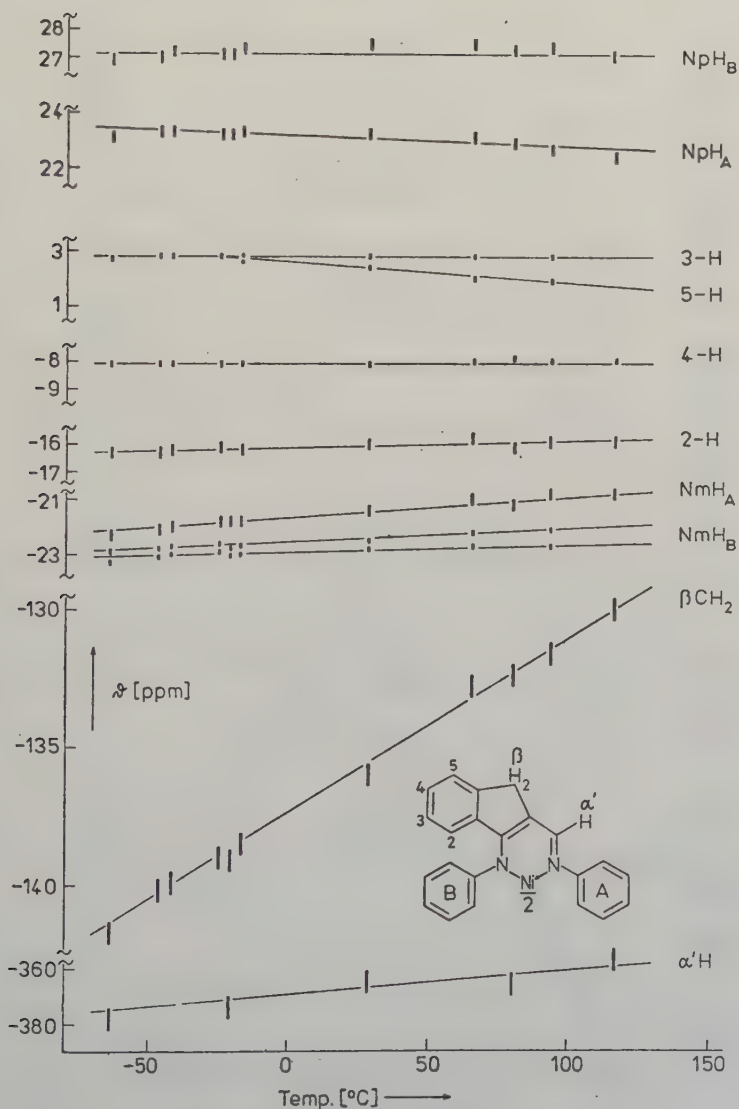
9. Die N-Phenylreste in Nickelkomplexen von 1,3-Dianilen

9.1 Die Temperaturabhängigkeit der N-Phenylverschiebungen

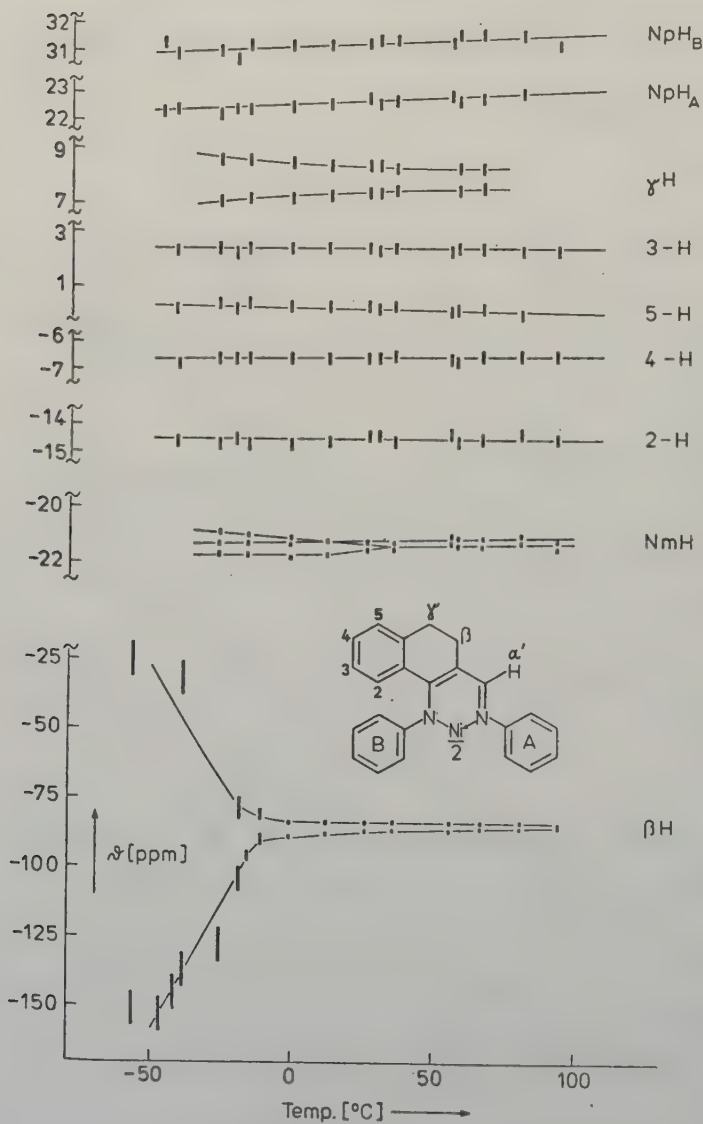
Die reduzierten Verschiebungen der stickstoffgebundenen Phenylreste in 52 zeigen keine oder nur eine geringe Temperaturabhängigkeit; sie folgen also dem Curie-Gesetz. Das gilt ganz besonders für die Nm-Verschiebungen, die deshalb zur Kontrolle des magnetischen Normalverhaltens der Komplexe dienen (Abschnitt 6.4).

Zwei Gründe mögen diese Temperaturinvarianz verursachen:

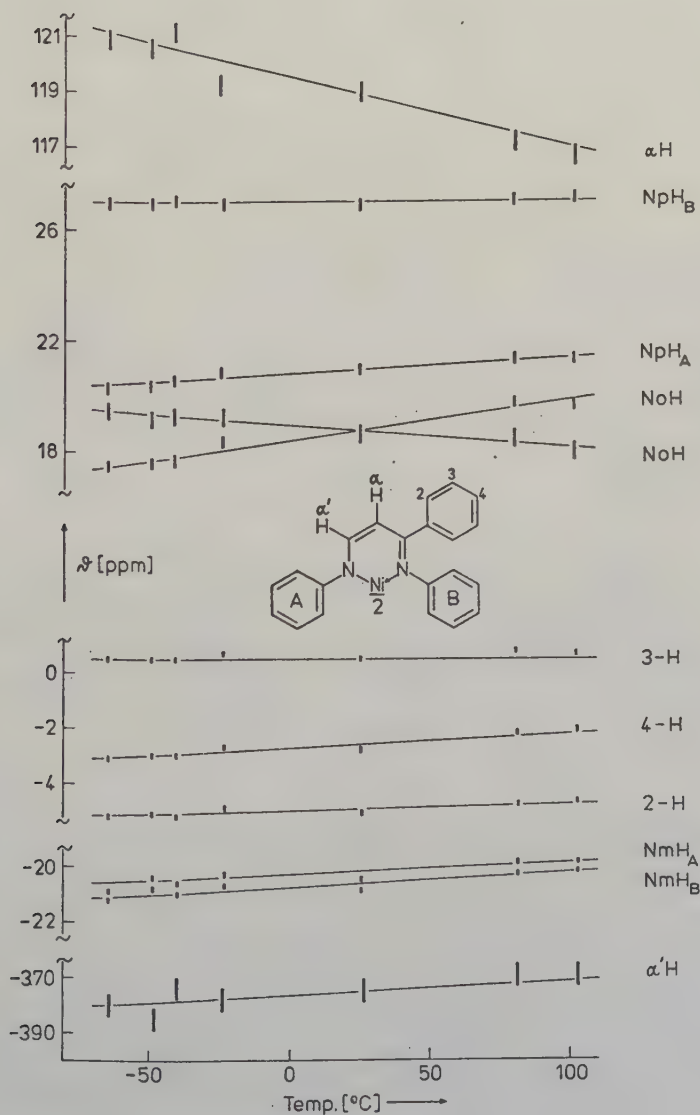
Abbild. 21: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 181 in Abhängigkeit von der Temperatur



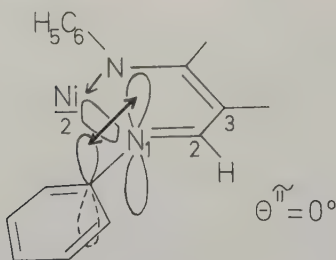
Abbild. 22: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18m in Abhängigkeit von der Temperatur



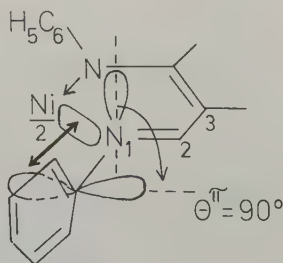
Abbild. 23: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 14c in Abhängigkeit von der Temperatur



- a) Der Ruhewinkel Θ_{π}^{π} zwischen den π -Orbitalen des Stickstoffs und denen seines Phenylringes liegt sehr nahe bei 45° , was nach Modellbetrachtungen nicht unvernünftig erscheint. Trotz Rotation sind dann die reduzierten Verschiebungen der Phenylprotonen unabhängig von der Temperatur (S. 82 der Lit. ²⁾). Diese Situation liegt möglicherweise bei Komplexen 13 des Malondianils vor.
- b) Wie bereits in Abschnitt 7.7 gezeigt, kann Spindichte nicht nur aus dem π -Orbital des Stickstoffs, sondern ebenfalls aus der NiN- σ -Bindung zu den stickstoffgebundenen Substituenten gelangen. Beide Übertragungsmechanismen sind in 93 und 94 für die N-Phenylgruppe mit jeweils maximaler Wirksamkeit ($\Theta_{\pi}^{\pi}=0^{\circ}$ bzw. 90°) dargestellt. Wenn sie eine Spinfortleitung gleichen Vorzeichens und ähnlicher Größe bewirken, wäre damit ebenfalls eine winkelunabhängige Verschiebung der Arylprotonen gegeben, denn abnehmende π, π -Überlappung bei Phenylrotation in 93 führt zu verbesserter σ, π -Überlappung.



93



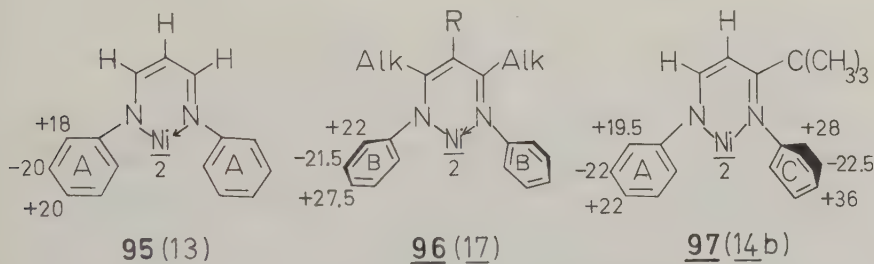
94

9.2 Größe und Vorzeichen der N-Phenylverschiebungen

Die empirische NMR-Zuordnung der stickstoffgebundenen Phenylprotonen (No-, Nm-, Np-Wasserstoffe) in 52 wurde bereits in Abschnitt 5.4 aufgezeigt: No- und Np-Wasserstoffe absorbieren feldaufwärts, Nm-Wasserstoffe feldabwärts. Abweichend von den Verhältnissen bei C-Phenylsubstituenten (vgl. 73) sind die Verschiebungen der Protonen in No-Position geringer als für Np-Protonen, während die stark negativen Nm-Verschiebungen ganz aus der Rolle fallen.

Molin ¹⁰⁸⁾ versuchte am Malondianil-Komplex 95 die ungewöhnlich

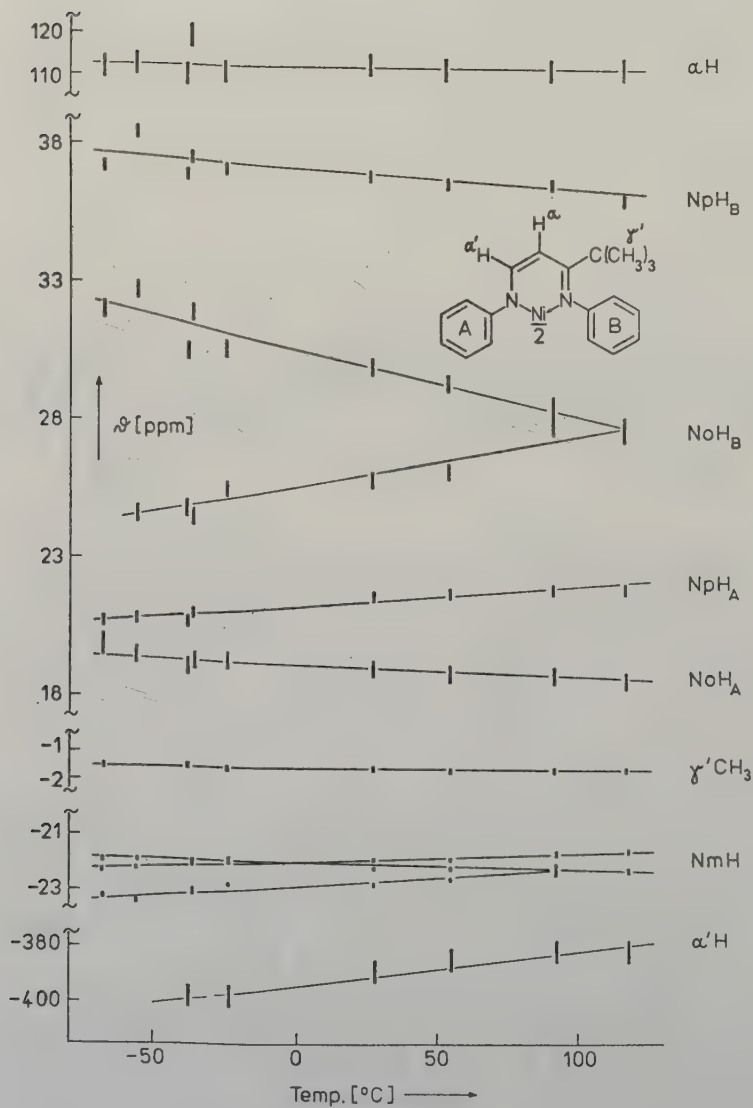
große Tieffeldverschiebung der Nm-Protonen durch eine Verdrillung der N-Phenylreste um 51° (vermutlich gegenüber der Chelatringebene) zu erklären. Er berechnete einen Anteil an winkelabhängiger π -Spindichte von nur 29%, während die restliche Nm-Verschiebung auf Spindelokalisierung im δ -Gerüst zurückgehen sollte. Bei dieser Erklärung nahm er aber an, daß die Np-Verschiebung ausschließlich auf winkelabhängige π -Delokalisierung zurückgehe. Daraus folgt, daß bei zunehmender Entkopplung der π -Systeme von Chelatring und Phenylgruppe durch stärkere Verdrillung eine Abnahme der Np-Verschiebung erwartet wird.



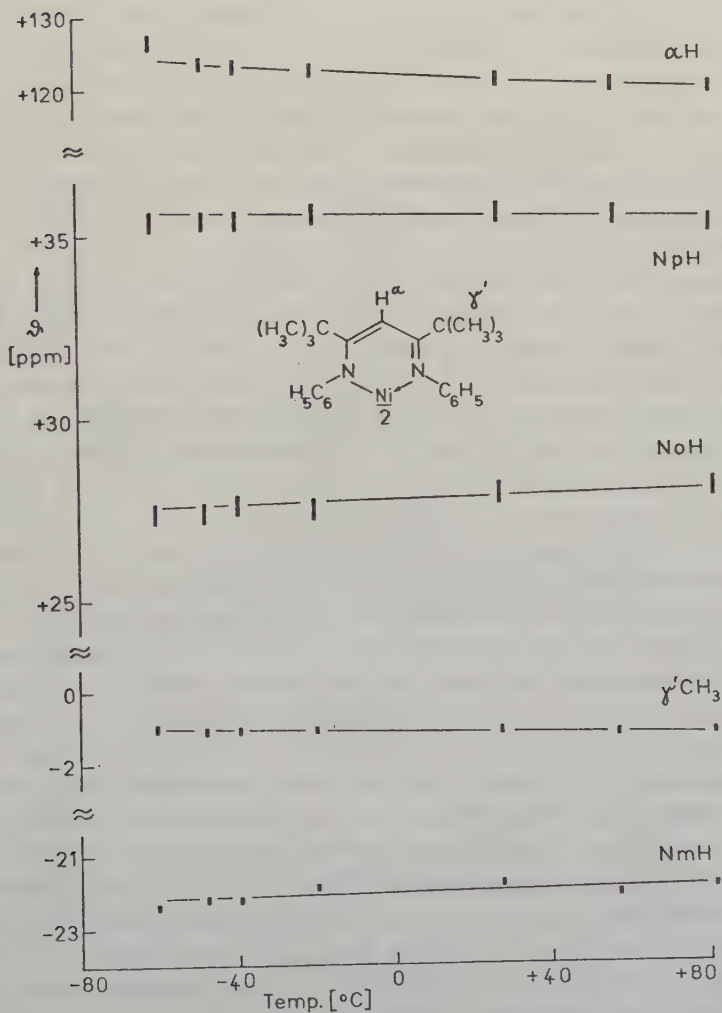
Mit den Komplexen 95 (Reihe 13), 96 (Reihe 17) und 97 (14b) lassen sich diese und frühere^{46, 76)} Interpretationen leicht widerlegen: Die Vergrößerung der flankierenden Substituenten R^1 und/oder R^3 sollte zweifellos die Verdrillung der N-Phenylreste verstärken. Nach Molin müßten dann die Np-Verschiebungen abnehmen, doch ist genau das Gegenteil der Fall. Während sie bei den Komplexen 95 um +20ppm (Typ A) und in 96 um +27ppm (Typ B) liegen, finde ich für den Ringtyp C in 97 (Abbild. 24) mit +36ppm einen wesentlich höheren Betrag. Die Verschiebungen des Ringes A in 97 sind dagegen normal. Im Komplex 15e ($R^1=R^3=tC_4H_9$, $R^2=H$) mit zwei flankierenden tert-Butylresten sind die Anilinoreste der Liganden gleich stark verdreht und besitzen beide die Verschiebungen des Ringtyps C (Abbild. 25).

Diese Beobachtungen lassen sich gut verstehen, wenn man die Winkelabhängigkeit der N-CH₂-Verschiebungen zu Hilfe nimmt. In Abschnitt 7.7 gelang die widerspruchsfreie Interpretation mit der Vermutung, daß die Spinübertragung aus der NiN- σ -Bindung um den Faktor $380/199=1.9$ wirksamer sei als nach Gleichung (16a)

Abbild. 24: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 14b in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 25: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 15e in Abhängigkeit von der Temperatur

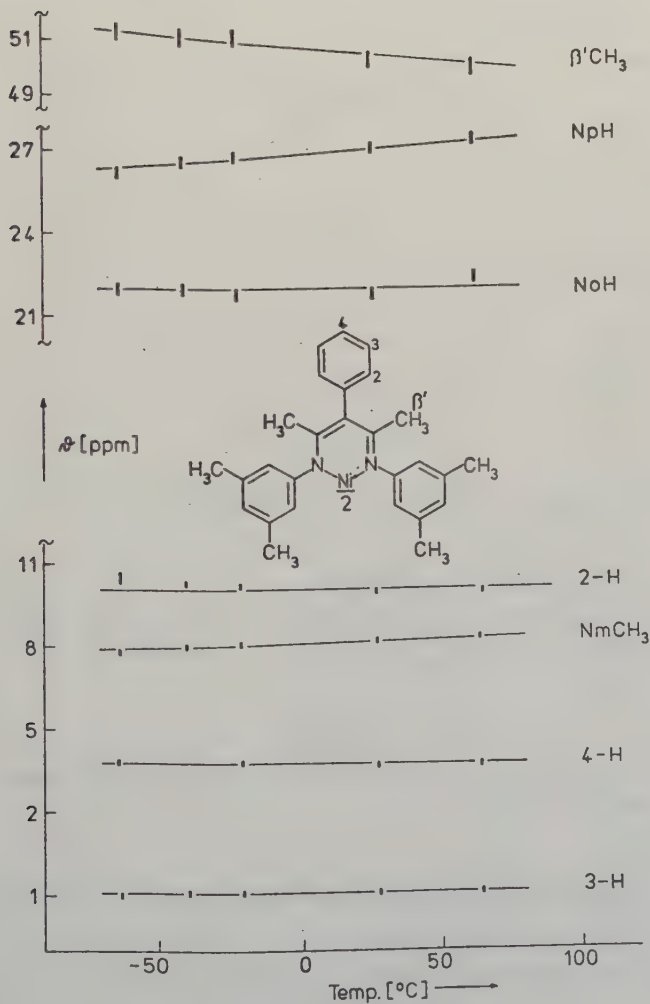


aus dem p_z -Orbital am Stickstoff. Der gleiche Faktor könnte auch für die N-Arylverschiebungen gelten. In der Konformation 94 wäre zwar die Überlappung der aromatischen π -Orbitale mit der NiN-6-Bindung schlecht, als Mechanismus der Spinübertragung aber wegen der höheren Spindichte am Nickel trotzdem doppelt so effektiv wie bei 93. Andererseits ist die Spinübertragung aus dem π -System des Chelatringes in der 3-Position laut Gleichung (12) ebenso wirksam wie in der 1-Position am Stickstoff laut Gleichung (16a). Die optimale Konjugation in 94 ist bei 97 mit der Np-Verschiebung +36ppm verwirklicht; für die 3-Position liest man bei optimaler π -Delokalisierung aus 78 (18c) die Np-Verschiebung +20ppm ab. Der Vorzug der Spinübertragung in Konformation 94 beträgt also $36/20 = 1.8$ und entspricht der obigen Voraussage genau.

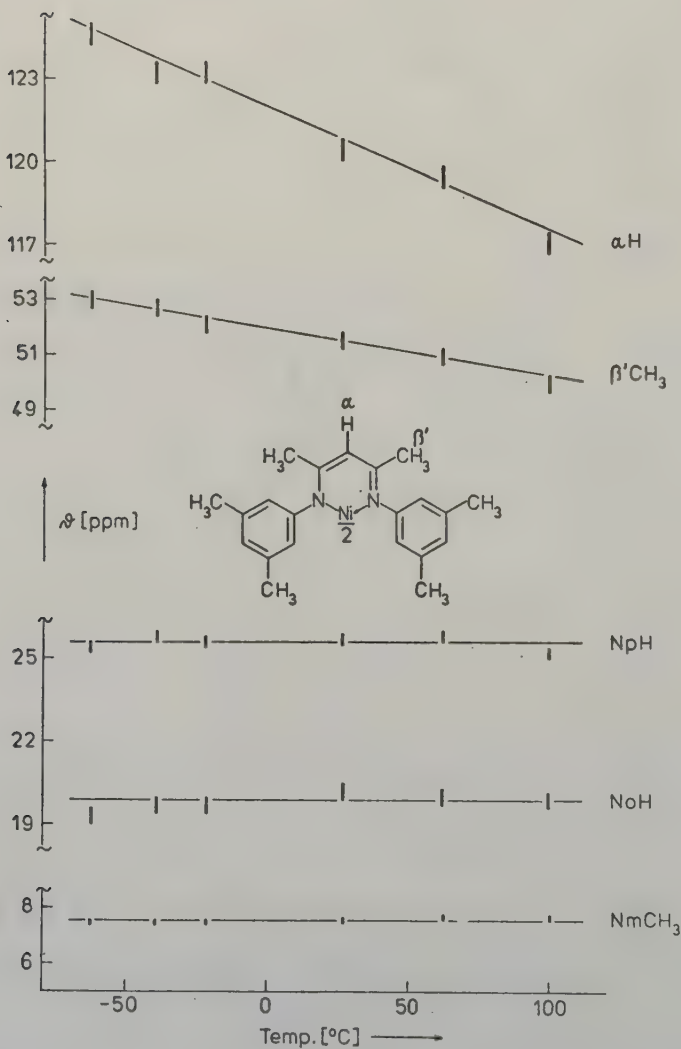
Nach der gleichen Analyse müßten die No-Protonen in 97 eine ähnlich große Verschiebung (ca. +40ppm) zeigen. Der für π -Delokalisierung erwarteten positiven No-Verschiebung ist jedoch wegen der geringeren Entfernung zum Nickel noch ein negativer 6-Beitrag zuzuschlagen, nämlich laut Vergleich mit den in selber Entfernung stehenden $\gamma^N\text{-CH}_3$ -Protonen des N-Ethyl-Derivats (15b, Abbild. 9) rund -10ppm. Deswegen findet man in 97 für die No-Verschiebung bloß +28ppm.

Die optimale Konjugation mit der NiN-6-Bindung ist in 95 verlorengegangen. Aus der Abnahme der Np-Verschiebung läßt sich ein Interplanarwinkel (Phenyl-/Chelatring) von ca. 30° abschätzen, doch ist eine genauere Analyse nicht vertretbar. Auch die No-Verschiebung hat etwas weniger stark abgenommen. Hingegen ist die Nm-Verschiebung von -22.5ppm in 97 nur auf -20ppm in 95 zurückgegangen, zeigt also praktisch keine Konformationsabhängigkeit. Offenbar ist hier die π -Delokalisierung nur wenig beteiligt. Demgemäß müßten Methylgruppen in Nm-Stellung eine positive, aber relativ geringe Verschiebung aufweisen, die wie bei den aromatischen Nm-Protonen kaum konformationsabhängig sein sollte. Die beobachtete Verschiebung +8.0ppm in 98 (17d, Abbild. 26) ist wie bei 15d (Abbild. 27) in der Tat schwach positiv und kaum größer als beim analogen, sterisch weniger behinderten Malondianil-Derivat (95 mit NmCH_3) mit +6.1ppm ²⁾.

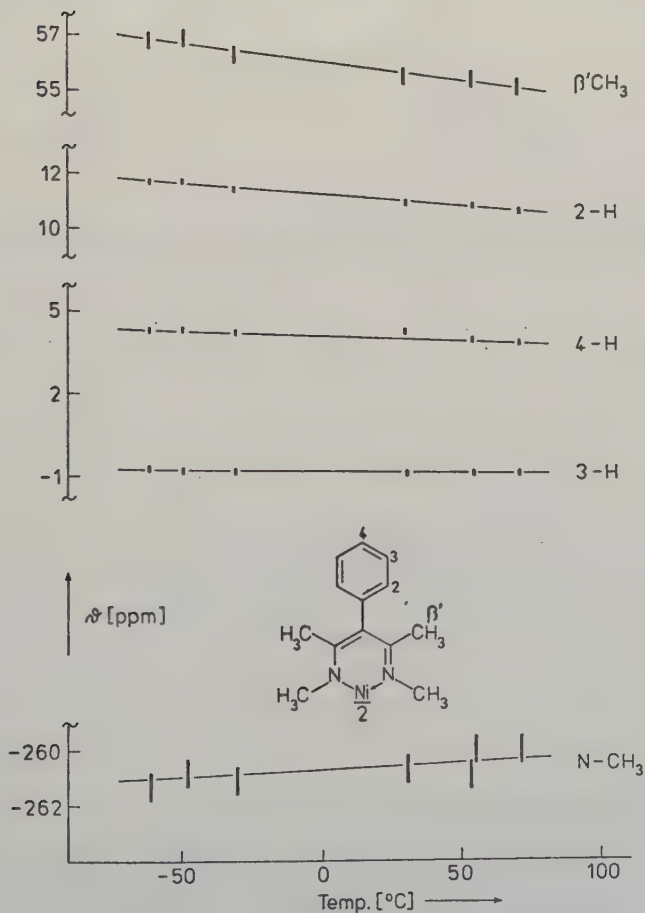
Abbild. 26: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17d in Abhängigkeit von der Temperatur

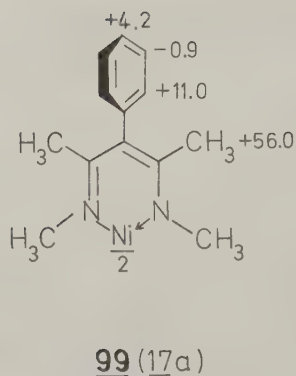
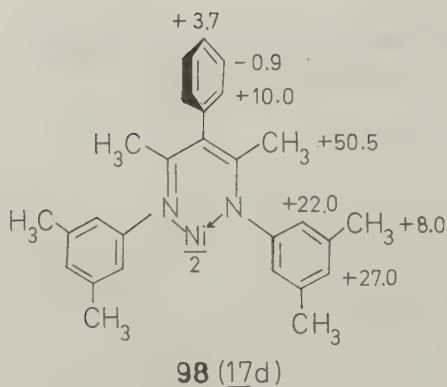


Abbild. 27: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 15d in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 28: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17a in Abhängigkeit von der Temperatur





9.3 Einfluß der N-Substituenten auf die übrigen Verschiebungen

Am vollständigen Modell des Komplexes **98** erkennt man leicht, daß der sperrige N-Arylrest des zweiten Liganden (in **98** nicht gezeichnet) ziemlich nahe an den C³-gebundenen Phenylrest herankommen kann. Die Verschiebungen des C³-Phenyls sind in **98** aber dieselben wie in **73** (R=H, Abbild. 10), also durch diese denkbare Wechselwirkung mit dem gegenüberliegenden Liganden unbeeinflusst. Analoge Beobachtungen machte Polzer²⁾ in der Malondianil-Reihe.

Hingegen verursacht der Ersatz des N-Arylrestes durch N-Methyl in **99** (17a, Abbild. 28) eine etwa 15-prozentige Erhöhung aller mit **98** vergleichbaren Verschiebungen. Hier macht sich erstmalig eine Überschreitung der "Pufferkapazität" für Spindichte bemerkbar. Die durch das Fehlen der elektronensaugenden N-Phenylreste erhöhte Spindichte im Chelatring wird nicht mehr vollständig vom Spinreservoir am Nickel ausgeglichen.

9.4 Signalaufspaltung der N-Phenylgruppen

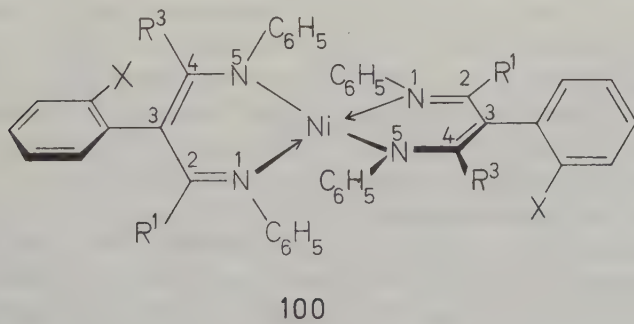
Das Beispiel **97** zeigte, daß die beiden N-Phenylreste im Falle R¹≠R³ nicht mehr äquivalent sind. Kühlt man nun **97** unter -55° ab, so verdoppeln sich die No- und Nm-Signale des Ringtyps C (Ring B in Abbild. 24). Offenbar friert hier die Phenylrotation bereits ein, während Ring A noch frei drehbar ist. Im Extremfall der behinderten Rotation beider N-Phenylreste wären je vier Signale für die vier No- und Nm-Protonen zu erwarten (vgl. Kap. 10). Der verwandte Nickelkomplex **15e** (R¹=

$=R^3=tC_4H_9$) zeigt dagegen keinerlei Nichtäquivalenz. Diese interessanten Phänomene lassen sich am besten mit der Chiralität der asymmetrischen Komplexe verstehen und seien daher erst in Abschnitt 10.6 besprochen.

10. Zur Stereochemie tetraedrischer Nickelkomplexe von 1,3-Diiminen

10.1 Analyse der stereochemischen Möglichkeiten

Die vier Stickstoffatome in den Nickelkomplexen 52 gruppieren sich um das Zentralatom in Form eines verzerrten Tetraeders (vgl. Abschnitt 5.2), der vermutlich entlang der Hauptachse C^3NiC^3 gestreckt ist. So besitzt der verwandte Nickelkomplex des Salicylaldehyd-isopropylimins ¹⁰⁹⁾ einen Chelatinnenwinkel am Nickel von 94° ("Beißwinkel") und der NiN-Abstand beträgt rund 1.97 Å. Für $R^1=R^3$ gehört 52 (oder 100 mit $X=H$) dann zur Symmetriegruppe D_{2d} und ist achiral, sofern die Substituenten R^1 bis R^4 nicht selbst chiral sind.

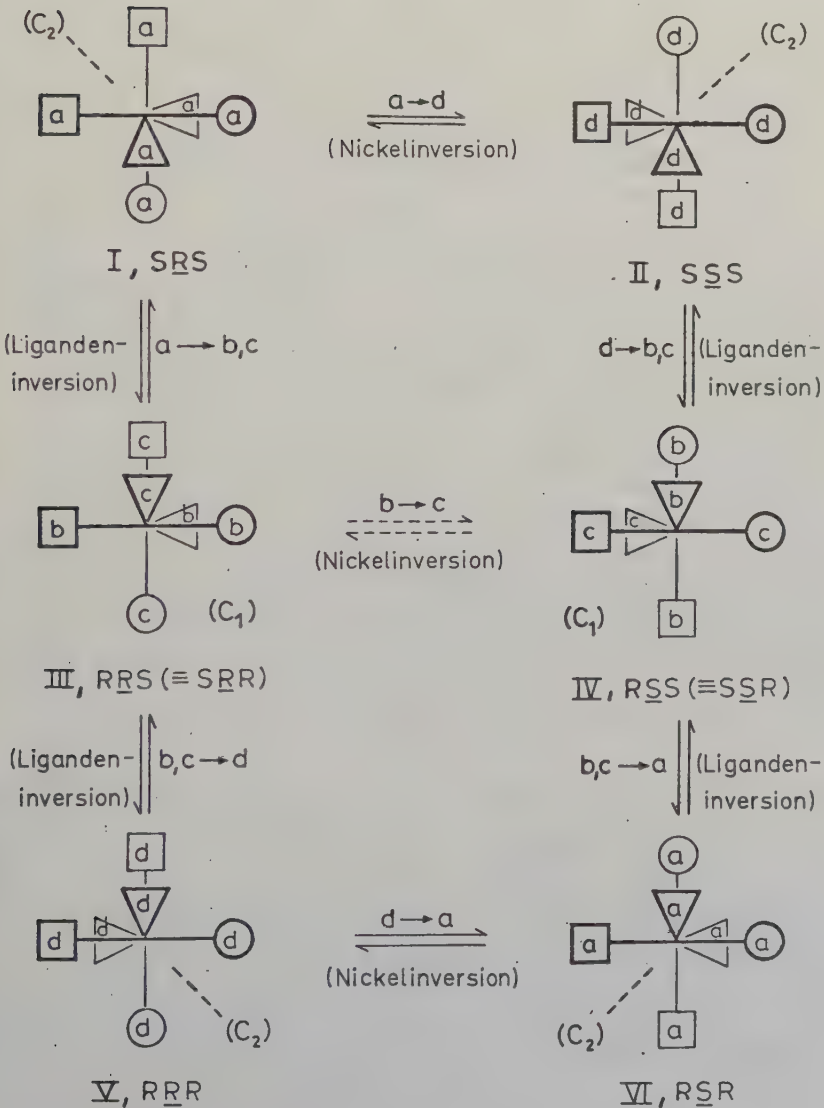


Bei $R^1 \neq R^3$ wird das Nickelatom zu einem Chiralitätszentrum und die Symmetrieklasse erniedrigt sich auf C_2 . Als einziges Symmetrieelement verbleibt die zweizählige Drehachse C_2 . Sie verläuft senkrecht zur Achse C^3NiC^3 in 100 oder 52 und halbiert dabei die Abstände C^2C^2 und C^4C^4 . Im allgemeinsten Fall können neben dem Nickel auch noch die beiden Liganden Chiralitätselemente beisteuern. Die stereochemischen Voraussagen seien nunmehr am Beispiel 100 diskutiert.

Wenn R^3 im Sinne der Sequenzregeln eine höhere Priorität als R^1 aufweist, dann besitzt das Nickel in 100 die R-Konfiguration ¹¹⁰).

Die Projektion I der Abbild. 29 entspricht der Stereoformel 100, wenn man diese von rechts entlang der Achse C^3NiC^3 betrachtet. Ihr horizontaler Querbalken stellt den vorderen (rechten) Chelatring mit den Substituenten $\square = R^3$ (oder $N^5-C_6H_5$) und $\bigcirc = R^1$ (oder $N^1-C_6H_5$) dar. Der nach unten zeigende Keil symbolisiert den am C^3 -Kohlenstoff gebundenen Arylrest, dessen Substituent X ebenfalls nach unten weist. Der vertikale, dünner gezogene Balken verkörpert den Chelatring hinter dem Zentralatom (in 100 links), wobei der dünngezogene Keil ebenso wie sein Rest X nach rechts steht. Die zweizähligen Liganden in 100 haben wegen axialer Chiralität beide die S-Konfiguration ^{110,111}) (Sequenz $C^4C^2C^X$), so daß I die Gesamtkonfiguration SRS besitzt (unterstrichene Symbole gelten für das Zentralatom). Aufgrund der C_2 -Achse in I bzw. 100 sind die Substituentenpaare $\square, \bigcirc$ und $\triangleleft$ jeweils in gleicher chem. Umgebung und haben daher nur je ein NMR-Signal a. Das Enantiomer VI hat die Konfiguration RSR und die selben NMR-Verschiebungen wie I. Dreht man den hinteren Arylsubstituenten (Keil in I) um 180° (Ligandeninversion), so ändert sich die Chiralität dieses Liganden nach R und man erhält das völlig asymmetrische Isomer III mit RRS (Symmetrieklasse C_1). Demnach sind die strukturgleichen Substituenten des Moleküls jetzt diastereotop und können verschiedene NMR-Resonanzen b und c besitzen. Wird andererseits der hintere Ligand von I als Ganzes um 180° gedreht (Nickelinversion), so tritt Konfigurationsumkehr nur am Nickel ein und es entsteht das Diastereomer II (SSS) mit den gleichen Verschiebungen d wie beim Spiegelbild V. Beide Drehoperationen lassen sich genausogut am vorderen Chelatring ausführen, wobei die Ligandeninversion von II und die Nickelinversion von III das gleiche Isomer IV (RSS) ergeben. Dieses ist mit SSR identisch, weil beide durch räumliche Drehung des Gesamtkomplexes ineinander übergehen. Dasselbe gilt auch für III (RRS=SSR), so daß trotz der drei Chiralitätselemente keine acht, sondern nur insgesamt sechs Isomere vorhanden sind. Von diesen besitzen wiederum die Antipodenpaare I/VI und II/V in achiralem Solvens identische Verschiebungen, weshalb für jeden der drei Substitu-

Abbild. 29: Schematische Darstellung der möglichen Konfigurationsänderungen am Nickel und an den Liganden der Komplexe 52. Die ausgezogenen Pfeile bedeuten Diastereomerisierung, die unterbrochenen Enantiomerisierung.

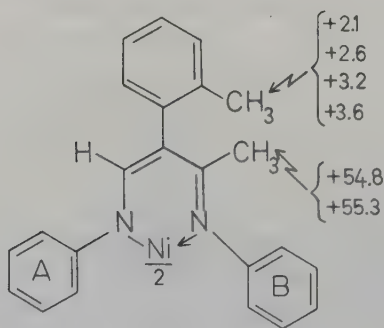


enten $\square$, $\circ$ und $\triangleleft$ in 100 maximal vier NMR-Signale a-d möglich sind.

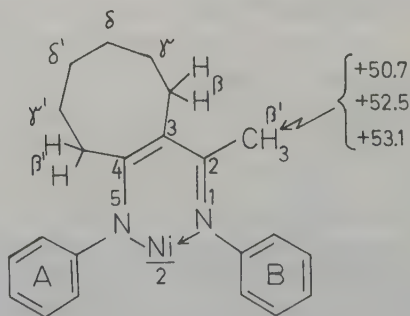
10.2 Beweise der langsamen Nickelinversion

Eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Konfigurationsumkehr am Nickel mittelt die Verschiebungen a und d der horizontalen Gleichgewichte in Abbild. 29. Ebenso koaleszieren hierbei die Verschiebungen b und c, so daß bei schneller Nickel- und langsamer Ligandeninversion maximal zwei NMR-Signale für strukturelle Substituenten zu erwarten sind. Ihr Auftreten ist also noch mit rascher Nickelinversion vereinbar. Verläuft auch die Ligandeninversion sehr schnell, so fallen alle Signale a-d zu einem einzigen zusammen. Folglich können nur bei langsamer Nickelinversion und zusätzlichem "Einfrieren" der Ligandenracemisierung mehr als zwei der möglichen Substituentenverschiebungen a,b,c und d auftreten. Das Intensitätsverhältnis dieser Verschiebungen beträgt dann x:1:1:y, da die Signale b und c der Enantiomeren III ($\underline{RRS}=\underline{SRR}$) und IV ($\underline{RSS}=\underline{SSR}$) stets gleich intensiv sind.

Der Beweis einer langsamen Nickelinversion ist also bereits mit dem Auffinden von mindestens drei Signalen für Substituenten $\square$, $\circ$ oder $\triangleleft$ in Abbild. 29 erbracht. Ein treffliches Beispiel wurde kürzlich in unserem Arbeitskreis mit den Resten $R^1=H$, $R^3=X=CH_3$ in 100 entdeckt ¹¹²⁾. Die Methylgruppe X des o-Tolylrestes dieses Komplexes 101 spaltet unterhalb -20° in vier Signale gleicher Intensität auf. Den ersten Beweis hatte



101 (Abei -39°)



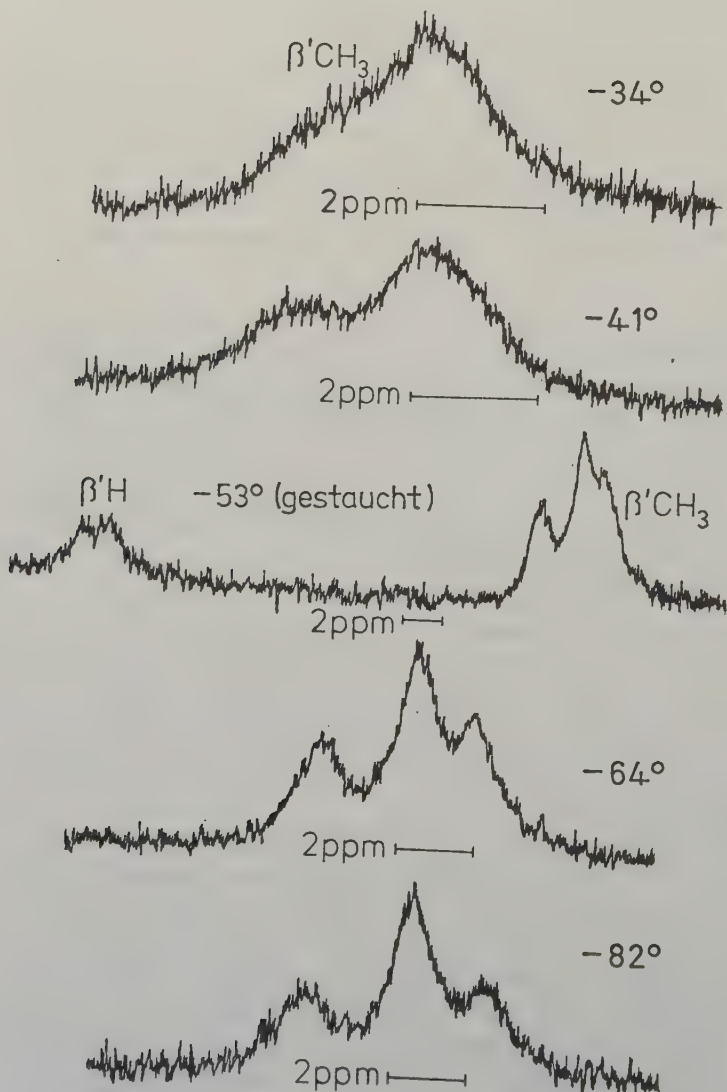
102 (18i, Abei -45°)

ich bereits beim Komplex 102 (18i) gefunden; seine β' -CH₃-Gruppe spaltet unterhalb -30° in drei NMR-Signale auf, weil die Cyclooctenringe beim Einfrieren der Ringinversion chiral werden, wie ich in Kap. 11 noch erläutern werde. Bei Raumtemperatur und darüber zeigt 102 die normalen NMR-Verschiebungen (Tab. 50, S. 267) des Cycloocten-Derivats 18h (Abbild. 43, S. 124) mit α' H statt β' CH₃. Neben dem β' -Methylsignal (Abbild. 30) spalten auch die Nm-Signale (Abbild. 31) der beiden Anilinoringe A und B auf, wobei die Schwerpunkte dieser beiden Signalgruppen praktisch die für 52 üblichen reduzierten Verschiebungen aufweisen. Damit bestätigt sich das magnetisch normale Verhalten von 102; auch die Np-Verschiebungen besitzen die gewohnten Werte. Das Intensitätsverhältnis von etwa 1:2:1 der β' -Methylsignale in Abbild. 30 läßt folgende Deutungen zu:

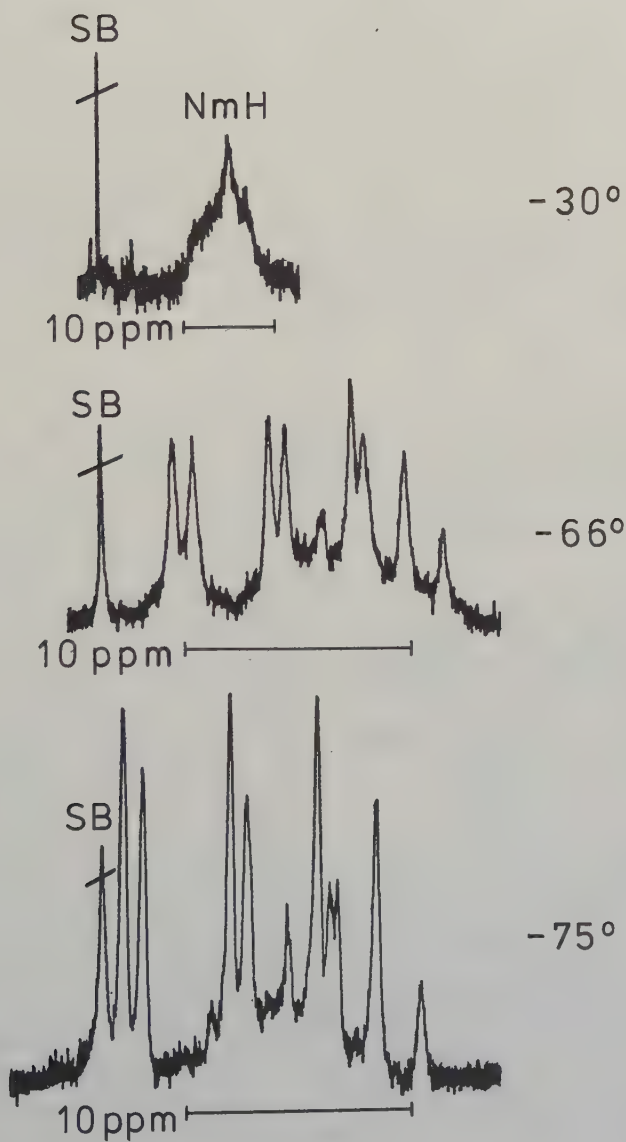
- a) Entweder sind die Enantiomerenpaare I/VI, III/IV und II/V im Konzentrationsverhältnis 2:4:2 zu sehen (CH₃-Intensitäten 12:24:12). Dann müßten zwei der Verschiebungswerte a-d identisch sein. Für die Nm-Protonen wäre dann die maximale Zahl von 16 Einzelsignalen mit der Intensität 4 möglich: Wenn $\square$ und $\bigcirc$ in Abbild. 29 die nicht mehr rotierenden Anilinogruppen symbolisieren, erwartet man von I/VI und II/V höchstens je vier Nm-Signale (Intensität je 4 wegen C₂-Achsen) und von III/IV deren acht (Intensität je 4).
- b) Oder es liegen nur zwei Enantiomerenpaare gleicher Konzentration (2:2) vor, nämlich z.B. I/VI und III/IV. Dann sind bei eingefrorener Phenylrotation für die Nm-Protonen in I/VI wie bei a) vier Signale der Intensität 4 und für III/IV acht Signale der Intensität 2 möglich, also vier Signale weniger als im ersten Fall.

Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist nicht wichtig für den Beweis langsamer Nickelumkehr. Vermutlich ist aber die zweite Deutung richtig, weil die Nm-Signale bei -75° im Intensitätsverhältnis (von links) 4:(2+2):4:(2+2):2:4:2:2:4:2 auftreten. Abbild. 31 zeigt diese zehn Signale. Ein Stereomodell des Komplexes 102 läßt übrigens unter Vorbehalt erkennen, daß das fehlende Enantiomerenpaar II/V aufgrund ungünstiger sterischer Wechselwirkung im Gleichgewicht benachteiligt sein sollte.

Abbild. 30: ^1H -NMR-Signale der β' -Methylprotonen des Komplexes
18i in CS_2



Abbild. 31: ^1H -NMR-Signale der Nm-Protonen des Komplexes 18i in CS_2 ; SB ist die 2500-Hz-Seitenbande von TMS

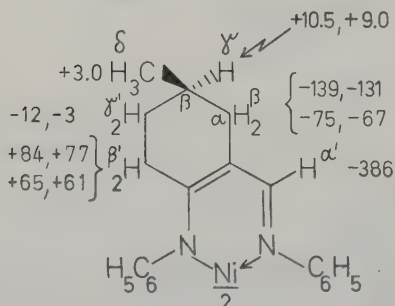


Aus der Koalenszenz der Nm-Signale (ca. -30°) und der β' -Methylsignale (-34°) in CS_2 berechnet sich die Barriere $\Delta G^{\ddagger}$ für die Konfigurationsumkehr des Cyclooctenringes zu $11.5 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dieser Wert erscheint gegenüber der totalen Ringversion des Cyclooctens, die ca. $8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt ¹¹³⁾ (vgl. auch Lit. ¹¹⁴⁾), bei Annahme größerer sterischer Zwänge im Nickelkomplex recht passend. In Abschnitt 11.4 werde ich zeigen, wie sich der Cyclooctenring in 102 auf nur eine Seite des Chelatringes biegt (Projektion 123), so daß eine Chiralitätsebene vorliegt, die mit der Chelatringebene zusammenfällt ¹¹⁰⁾. Wenn die Keile $\triangleleft$ in Abbild. 29 angeben, in welcher Richtung der Cyclooctenring aus der Ebene des Chelatringes herausragt, so besitzt I die RRR-Konfiguration ^{110, 111)} (Sequenz $\text{C}^{\beta'}\text{C}^{\alpha'}\text{N}^5$ für Liganden mit $\text{O}=\text{CH}_3$). Die veränderte Konfigurationsbezeichnung ist natürlich für die stereochemischen Konsequenzen ohne Belang.

10.3 Beispiel eines nicht racemisierbaren Liganden

Der Ligand des Komplexes 103 (18e) besitzt am tertiären C-Atom ein Chiralitätszentrum und ist deswegen im Gegensatz zu 102 nicht mehr racemisierbar. Die vertikalen Übergänge in Abbild.

29 entfallen hier also. Da ausserdem schon gezeigt ist, daß das Nickelatom langsam invertiert, können alle drei Enantiomerenpaare mit den Verschiebungen a-d nebeneinander vorliegen. Tatsächlich finde ich aber für das α' -Proton und die δ -Methylgruppe in 103 über den gesamten Meßbereich (-60.5 bis $+25.5^{\circ}$) nur ein Signal und für jedes einzelne β - und β' -Proton sowie das γ -Proton nur je zwei

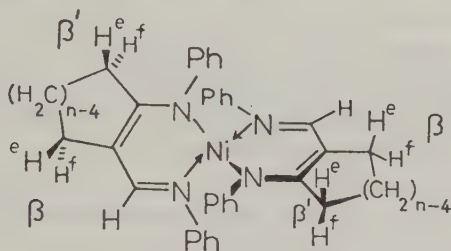


103 (18e, δ bei -60.5°)

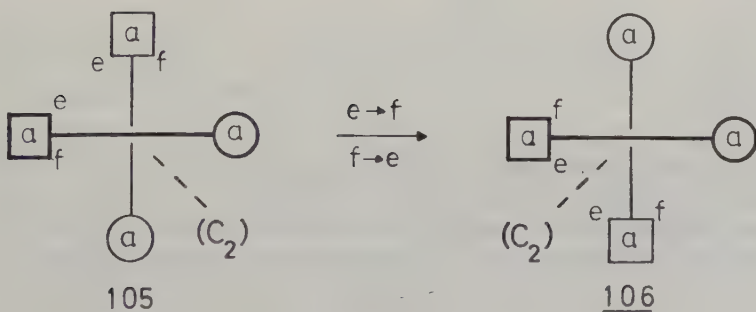
Signale, wobei die γ -Absorptionen einen deutlichen Intensitätsunterschied zeigen. Die Anwesenheit des Enantiomerenpaares III/IV ist wenig wahrscheinlich, da sie intensitätsgleiche Verschiebungen b und c voraussetzt. Es sollten daher nur I/VI und II/V vorliegen, wobei man allerdings zufällig gleiche Verschiebungen a=d für das α' -Proton und δ - CH_3 annehmen muß.

10.4 Chiralität am Zentralatom: Diastereotope β -, β' -, γ - und γ' -Protonen

Solange die Cycloalkensubstituenten an den Liganden von 104 rasch invertieren, enthält allein das Zentralatom ein Chiralitätselement. In 105 ist dieser Komplex typ wie zuvor von rechts projiziert; die Kreise bedeuten α' -Wasserstoff. An den Kästchen $\square$, welche die Cycloalkenringe symbolisieren, sind die Stellungen e und f der diastereotopen Protonen (β , β' , etc.) aufgezeigt. Koaleszenz dieser CH_2 -Signale ist so lange unmög-



104 ($n = 5-8$ und 12)



lich, wie die Konfigurationsumkehr am Nickel im Sinne der NMR-Zeitskala langsam erfolgt. Nickel inversion führt zu 106 unter Koaleszenz von e und f.

Erwartungsgemäß findet man für die Komplexe 104 stets nur ein α' -Signal (Verschiebung a in 105/106); weitere schwache Absorptionen traten in den analysenreinen Proben nicht mehr auf und gehen daher auf Verunreinigungen zurück.

Die β - und β' -Protonen bleiben auch bei Hochtemperaturmessungen

(bis 192° in Tetralin/Mesitylen 3:1) diastereotop (Verschiebungen e und f). Prinzipiell ließe sich dies auch mit rascher Nickel inversion, aber langsamer Konfigurationsänderung der Liganden vereinbaren. Eine solche Hypothese ist schon sehr alt (Abschnitt 10.7), doch kann man sie nach meinen jetzigen Befunden fallenlassen. Am Beispiel 102 (18i) habe ich gezeigt, daß für die Ligandenracemisierung nur $11.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erforderlich waren; beim Cyclopenten-Derivat 104 ($n=5$) liegt die Schwelle sicherlich noch weit darunter.

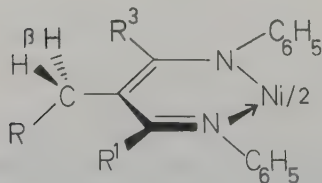
Aus den höchsten Meßtemperaturen, bei denen noch Frequenzaufspaltungen zu beobachten waren, kann man untere Grenzwerte der Barrieren für die Nickel inversion berechnen. Sie sind in Tab. 3 zusammengestellt und liegen alle sehr viel höher, als für die Ringinversion der Liganden zu erwarten wäre.

Tabelle 3: Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}$ für die Nickel inversion in Cycloalken-Derivaten

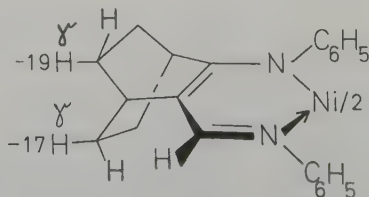
Komplex	<u>18a</u>	<u>18b</u>	<u>18f</u>	<u>18h</u>	<u>18i</u>	<u>18k</u>	<u>18m</u>	<u>18o</u>
Solvens	a)	b)	a)	b)	c)	b)	b)	a)
Temp. [K]	420	407	465	418	344	391	368	465
$\Delta G^{\ddagger} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$	$\gg 21.0$	$\gg 22.0$	$\gg 22.6$	$\gg 20.9$	$\gg 17.2$	$\gg 18.4$	$\gg 19.2$	$\gg 23.2$

a) Tetralin/Mesitylen (3:1) b) $(\text{CDCl}_2)_2$ c) CS_2

Formale Öffnung der Cycloalkenringe liefert den Komplextyp 107, für den ebenfalls die stereochemische Analyse 105/106



107



108

gilt. Die β - und β' -CH₂-Protonen der Alkylsubstituenten in 107 bleiben fast alle im gesamten Meßbereich anisochron, wie die Abbildungen 32 für 16c, 33 für 16d und 34 für 16g zeigen. In Tab. 4 sind die aus den Verschiebungsdifferenzen dieser Protonen berechneten Grenzwerte der Inversionsbarrieren für das Zentralatom aufgeführt. Sie kommen den in Tab. 3 genannten Grenzwerten von $\Delta G^\ddagger \gg 23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr nahe. Sobald aber das Nickel durch gleiche Substituenten $R^1=R^3$ seine Chiralität verliert (Symmetrieklasse D_{2d}), sind die β - und β' -Methylenprotonen nicht mehr diastereotop und damit isochron (vgl. Komplexe 17p und 17r im experimentellen Teil).

Ein interessantes Beispiel der langsamen Nickelinversion liefert Komplex 108, dessen antiständige γ -Wasserstoffe die Signalintensität 1 haben und bis 465 K (in Tetralin/Mesitylen)

Tabelle 4: Mindestenergien $\Delta G^\ddagger$ für die Konfigurationsumkehr des Nickels in Komplexen 107

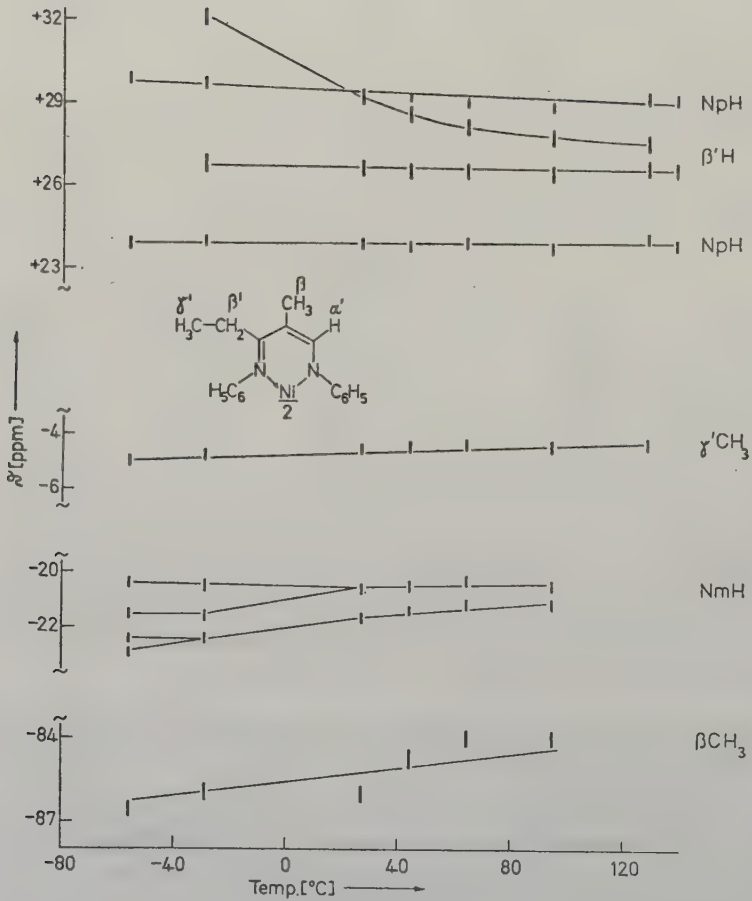
Komplex	R	R ¹	R ³	Solvens	Temp. [K]	$\Delta G^\ddagger \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
<u>107a</u>	H	C ₂ H ₅	H	(CDCl ₂) ₂	412	$\gg 20.7$
<u>107b</u>	CH ₃	CH ₃	H	Tetral./Mesit.	420	$\gg 21.8$
<u>107c</u>	CH ₃	C ₃ H ₇	H	(CDCl ₂) ₂	407	> 20.0

anisochron sind ⁸²⁾. Als alleiniger Beweis ist es allerdings nicht geeignet, da sich die Zuordnung der Signale nur auf INDO-Rechnungen stützt. Nachdem Ligandenchiralität hier nur schwer vorstellbar ist, kann Koaleszenz nur bei Racemisierung am Nickelatom eintreten. Somit berechnet sich auch hier als unterer Grenzwert der Nickelinversion $\Delta G^\ddagger \gg 23.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

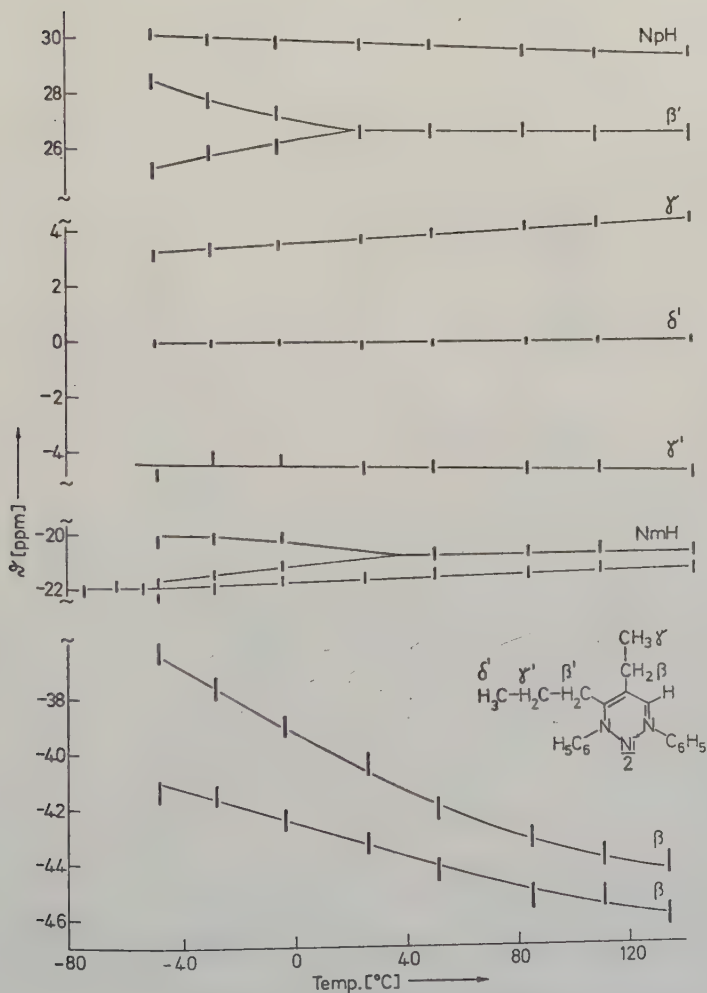
10.5 Rein axiale Chiralität: Nickelkomplexe mit symmetrisch substituierten Liganden

Auch zwei symmetrische Liganden lassen sich zum chiralen Tetraeder kombinieren. Ich habe eine Reihe von Nickelkomplexen hergestellt, in denen Substituenten mit enantiotopen Seiten ¹¹⁵⁾ am C³-Atom des Chelatringes stehen. Im ersten Beispiel 109 (17o) zwingen die flankierenden β' -Methylgruppen die 1-Cyclohexenyl-Substituenten in Orthogonalstellung zum Chelatring und verhin-

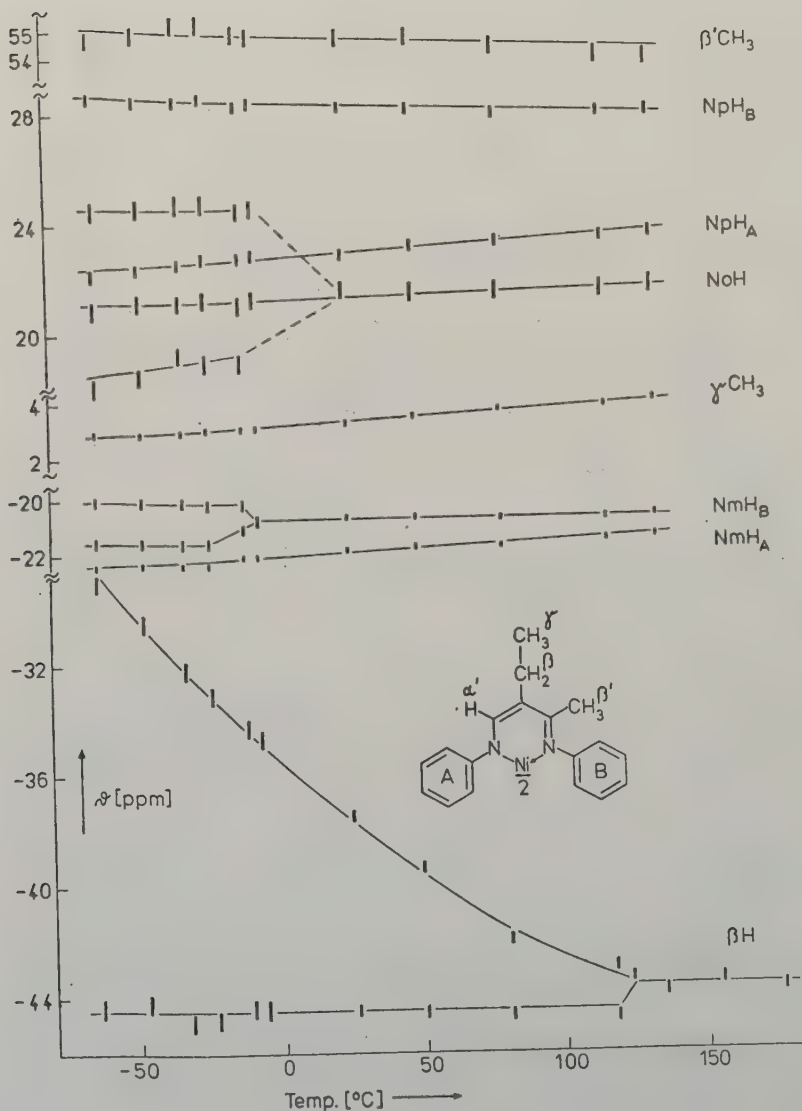
Abbild. 32: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16c in Abhängigkeit von der Temperatur

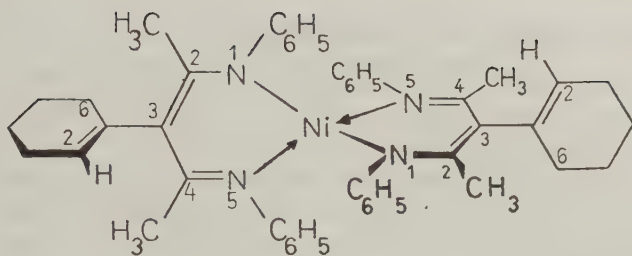


Abbild. 33: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16d in Abhängigkeit von der Temperatur

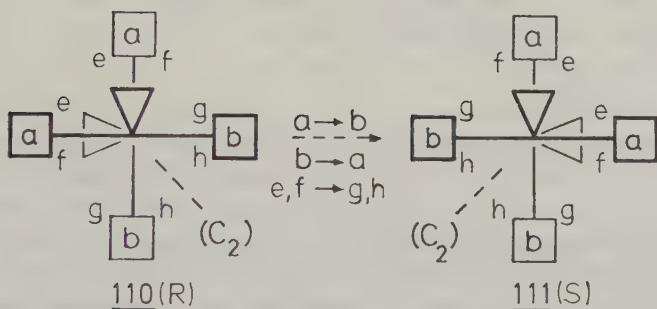


Abbild. 34: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16g in Abhängigkeit von der Temperatur





109



dern deren Rotation. Die Cyclohexen-Doppelbindungen erscheinen daher als Keile in 110, wobei 109 wie zuvor von rechts projiziert wurde. Die Kästchen $\square$ stehen für $B'-CH_3$ oder für Np-Protonen; für sie sind wegen der C_2 -Achse in 110 je zwei Verschiebungen a und b im Intensitätsverhältnis 1:1 zu erwarten. Die doppelt so zahlreichen Verschiebungen e, f, g und h (1:1:1:1) gelten für die No- oder Nm-Protonen der Anilingroupen im Falle von Rotationshinderung. Die vinyllischen Protonen ($\triangleleft$) sind dagegen symmetrieäquivalent.

Das Nickel ist in 109 kein Chiralitätszentrum. Stattdessen existiert nur eine Chiralitätsachse ¹¹⁰⁾ C^3NiC^3 ; 109 besitzt R-Konfiguration (Sequenz $C^2C^6C^2$ der C-Atome des 1-Cyclohexenyl-Substituenten).

Rotation des rückwärtigen Cyclohexenylrestes oder Konfigurationsumkehr am Nickel führen beide von 110 nach 111. Da diese Enantiomerisierungen eine Vertauschung der Verschiebungen a und b, c und f, g und h bewirken, können Signalaufspaltungen

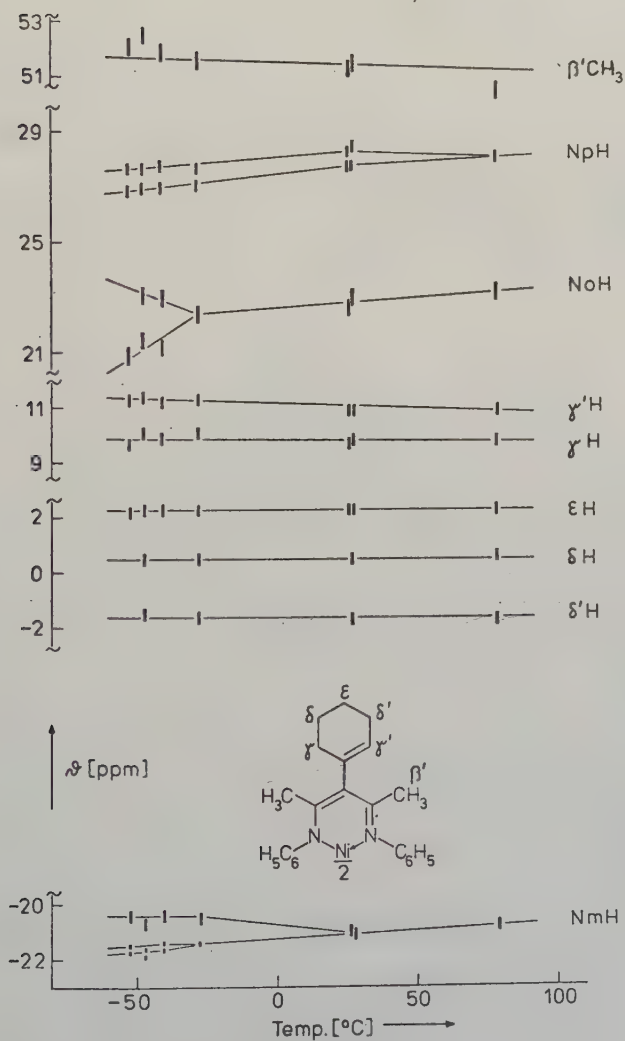
nur dann auftreten, wenn beide Prozesse langsam ablaufen.

Tatsächlich findet man bei 109 (170, Abbild. 35) zwei intensitätsgleiche Signale für die Np-Protonen. Sie sind bei $+79^{\circ}$ bereits koalesziert, so daß die Annahme einer Koalenszenztemperatur von $+50^{\circ}$ ($\pm 20^{\circ}$) eine Energieschwelle von $\Delta G^{\ddagger} = 16 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt. Da sicherlich auch hier die Konfigurationsumkehr am Nickel mehr als $23 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt, sollte der jetzt gefundene kleinere Wert der Rotationsbarriere des 1-Cyclohexenyl-Ringes entsprechen. Vergleichbar schwierig wird die Racemisierung des 2,2'-Dimethylbiphenyls sein, die im planaren Übergangszustand ebenfalls zwei Wasserstoff-Methyl-Repulsionen zu überwinden hat: Als Aktivierungsschwellen wurden $E_a = 15.1$ (± 0.4) und $\Delta G^{\ddagger} = 18.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 25° gefunden ¹⁰⁷).

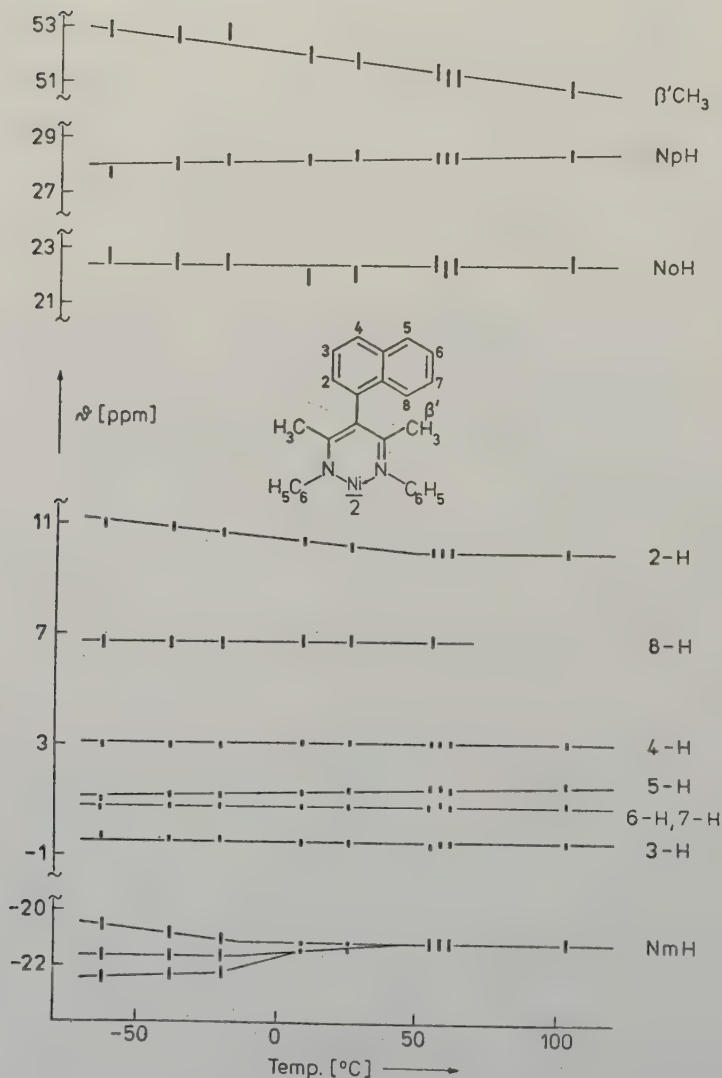
Für die Methylgruppen von 109 (170) führte die unterschiedliche Umgebung (a und b in 110) nicht zur erwarteten NMR-Aufspaltung (Abbild. 35). Nur die Np-Protonen registrieren also hier den feinen Unterschied der ungleichen Cyclohexenhälften von 109 im gegenüberliegenden Liganden. Für die 2-Tolylsubstituenten an den C^3 -Atomen in Komplex 17f (Abbild. 16) gilt die stereochemische Analyse 110/111 unverändert. Man erhält wieder zufällig nur ein β -CH₃-Signal, während die p-Anilinoprotonen erwartungsgemäß ein Doppelsignal (1:1) zeigen. Ihre Äquivalenz unterhalb Raumtemperatur wird wohl wegen des geringen Frequenzabstandes ($\Delta\nu = 20 \text{ Hz}$) auf die zunehmende Linienbreite zurückzuführen sein. Aus ihrer Hochtemperaturkoaleszenz bei $+188^{\circ}$ in Tetralin/Mesitylen errechnet sich eine Aktivierungsenergie von $\Delta G^{\ddagger} \approx 23.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sie läßt den Schluß zu, daß sowohl die Rotation der 2-Tolylgruppen als auch die Nickelinversion höhere Energieschwellen überwinden müssen. Die kleinere Inversionsbarriere des 2,2'-Dimethylbiphenyls ¹⁰⁷) und die sehr langsame Racemisierung von 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl-Derivaten ¹¹⁶) bekräftigen dies. Daß die 2-Tolylgruppe keine Bewegungsfreiheit besitzt, wird auch aus der Temperaturinvarianz ihrer reduzierten Verschiebungen (Abbild. 16) ersichtlich, welche die gleichen Werte wie in 83 (17k) und 85 (17l) zeigen.

Eine ähnlich hohe Rotationsbarriere wird für die orthogonal gestellten 1-Naphthylreste des Komplexes 112 (17n, Abbild. 36) erwartet, deren peri-Wasserstoffe den Repulsionen der β -Methyl-

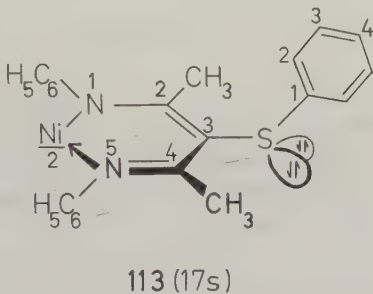
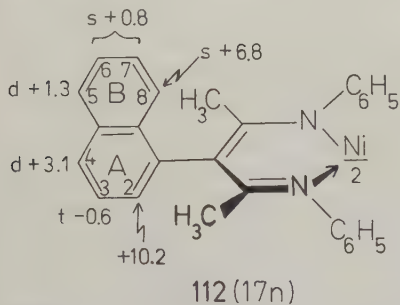
Abbild. 35: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 170 in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 36: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17n in Abhängigkeit von der Temperatur



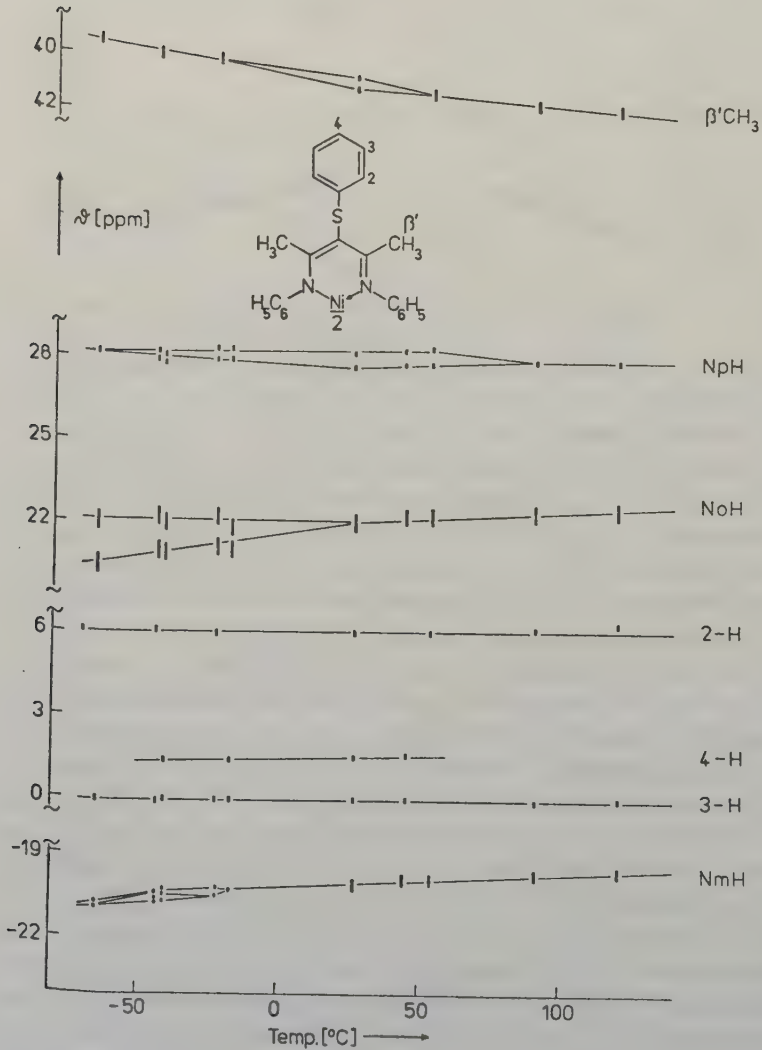
protonen noch schlechter ausweichen können. Von den laut stereochemischer Analyse 110/111 erwarteten Signalaufspaltungen ist jedoch keine zu finden. Schnelle Nickelinversion wäre als Erklärung gewiß falsch, da im verwandten Malondianil-Komplex 13 ($R^2=1$ -Naphthyl) die niedrigste Schwelle bei $\Delta G_{50}^{\ddagger} \approx 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt ²⁾ und sicher der erleichterten Naphthylrotation entspricht. 112 muß also ein Fall zufälliger Äquivalenz sein.



Schließlich ist die Analyse 110/111 auch auf den Komplex 113 (17s) anwendbar. Wenn seine Phenylthioester nicht um die C^3 -Achse rotieren, dann symbolisieren die Keile in 110/111 die Positionen der schwefelgebundenen Phenylreste. Obwohl die S-Phenylringe durch die dazwischengeschalteten Sulfidbrücken (CS -Abstände $1.79 \text{ \AA}$, $\angle C^3SC^1 = 118 \pm 8^\circ$, Lit. ¹¹⁷⁾) viel weiter von den Chelatringen entfernt sind als der 1-Cyclohexenyl-Rest in 109, registrieren die Anilinprotonen und die β -Methylgruppen in den gegenüberliegenden Liganden noch den geringen Unterschied in ihrer Umgebung und spalten teilweise auf (Abbild. 37). Diese Beobachtung demonstriert das hohe Auflösungsvermögen der NMR-Methode besonders eindrucksvoll. Linienverbreiterung bei Temperaturerniedrigung verwischt die geringen Verschiebungsdifferenzen. Die Np-Protonen koaleszieren bei $+70 \pm 10^\circ$, woraus sich $\Delta G_{70}^{\ddagger}$ zu $17.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Der Komplex 113 (17s) bietet also die seltene Möglichkeit, eine Rotationsbarriere des zwei-bindigen Schwefels zu messen.

Es sei an dieser Stelle noch versucht, die in 112 aufgezeigten Verschiebungen der orthogonalen 1-Naphthylgruppe zu interpretieren. Die 2- und 4-Protonen besitzen praktisch die gleichen Verschiebungen wie im orthogonalen Phenylrest (vgl. Abbild. 10, 11), wobei das 4-H-Signal hier nur noch zum Dublett mit $J=7 \text{ Hz}$

Abbild. 37: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 17s in Abhängigkeit von der Temperatur



aufspaltet. Über die mit -0.6ppm nur geringfügig abweichende 3-Verschiebung läßt sich wenig sagen, da die Resonanzfrequenzen der Naphthylprotonen im Liganden nicht genauer als $\pm 0.5\text{ppm}$ lokalisierbar sind. Für den Ring B in 112 bleiben damit noch ein Dublett und zwei verbreiterte Singulettts der Intensität 1:2:1 übrig, die alle hochfeldverschoben sind. Es ist kaum daran zu zweifeln, daß das bei ungewöhnlich hohem Feld absorbierende Singulett ($+6.8\text{ppm}$) mit auffallend großer Linienbreite dem 8-Wasserstoff zuzuordnen ist, der ähnlich dem 2-Wasserstoff sehr nahe am Chelatring steht.

Die Entfernung des 5-Wasserstoffs von der Spinquelle am Chelatring entspricht jener der 3-Methylgruppe des Phenylrestes in 87 (17j). Dies kommt auch in seiner nur wenig kleineren Verschiebung von $+1.3\text{ppm}$ zum Ausdruck, deren richtige Zuordnung durch die Dublettaufspaltung (J ca. 6Hz) bestätigt wird. Für die 6- und 7-Wasserstoffe verbleibt somit nur noch die identische Verschiebung von $+0.8\text{ppm}$; die Kopplungsaufspaltungen sind paramagnetisch relaxiert.

Die fehlende Alternanz des Vorzeichens in Ring B, die man nach π -Spindichte-Berechnungen am (1-Naphthylmethyl)-Radikal ¹¹⁸⁾ erwartet hätte, läßt sich mit dem sehr geringen Beitrag der π -Verschiebung im orthogonalen Naphthylrest erklären. Die INDO-Berechnung reproduziert die 2-H- und 8-H-Verschiebungen richtig; alle anderen aber falsch. Nach Polzer ²⁾ sind im (1-Naphthyl)-malondianil-Komplex die Verschiebungen des Ringes B ebenfalls alle positiv.

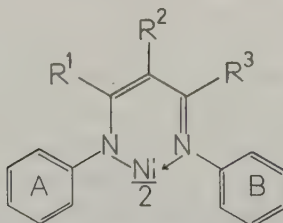
10.6 Barrieren der N-Phenylrotation

Zur Chiralitätsanalyse habe ich bisher vorwiegend die Np-Protonen der Anilinogruppen herangezogen, weil deren Signalaufspaltung nicht durch Behinderung der N-Phenylrotation verursacht sein kann. Wenn die N-Phenylgruppe nicht rotiert, dann können die beiden No- und Nm-Protonen am gleichen Phenylrest anisochron werden, da sie sich bei langsamer Nickelinversion in chiraler Umgebung befinden. In den Projektionsformeln 110/111 war diese Situation bereits dergestalt eingetragen, daß man für No- bzw. Nm-Protonen die vier Verschiebungen e, f, g und h erkennt. Beispiele hierfür sind die Komplexe 109 (17o) und 113 (17s) in Tab.5 mit symmetrisch substituierten Liganden (axiale Chiralität).

In asymmetrisch substituierten Komplexen 52 ($R^1 \neq R^3$) sind die beiden Anilinogruppen A und B von Natur aus verschieden, wie in Abschnitt 9.4 bereits besprochen. Hier sind bei eingefrorener N-Phenylrotation ebenfalls bis zu vier Signale (1:1:1:1) für die Nm- oder auch No-Protonen zu erwarten. Diesen Typ zentraler Chiralität verkörpern die übrigen Beispiele (außer 100) in Tab. 5.

Schließlich können bei Anwesenheit von drei Chiralitätselementen bis zu 16 Signale für die Nm-Protonen auftreten, wie für 102 (18i) in Abschnitt 10.2 bereits diskutiert und teilweise bestätigt. Auch 100 gehört zu diesem Typ.

Tabelle 5: Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$ für die N-Phenylrotation von 1,3-Dianil-Komplexen in $(CDCl_3)_2$



Komplex	R^1	R^2	R^3	Ring	Temp. [K]	$\Delta G^\ddagger \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$
<u>16c</u>	H	CH_3	C_2H_5	A	228 ± 5	11.2
<u>16a</u>	H	CH_3	CH_3	B	243 ± 5	12.1
<u>17o</u>	CH_3	1-Cyclohexenyl	CH_3	B	238 ± 5	12.1
<u>18b</u>	H	$-(CH_2)_4-$		B	253 ± 5	12.2
<u>17s</u>	CH_3	$S-C_6H_5$	CH_3	B	253 ± 10	12.8
<u>100</u> ^{a)}	H	$2-CH_3-C_6H_4$	CH_3	B	253 ± 10	13.1
<u>16c</u>	H	CH_3	C_2H_5	B	273 ± 15	13.1
<u>16d</u>	H	C_2H_5	C_3H_7	B	283 ± 5	13.7
<u>18h</u>	H	$-(CH_2)_6-$		B	303 ± 5	14.9
<u>14b</u>	H	H	tC_4H_9	B	348 ± 10	17.3
<u>18l</u>	H			B	367 ± 20	>18.6

a) in $CDCl_3$ ¹¹²⁾

Die erwartete Maximalzahl von vier Nm-Verschiebungen (1:1:1:1) trat nur beim Komplex 16c auf, in dem beim Abkühlen unter -50° die Rotation beider Phenylringe A und B einfriert (Abbild. 32). Ansonsten rotiert der weniger behinderte Ring A leicht, so daß man bei blockiertem Ring B in den Tieftemperaturspektren nur drei Nm-Signale (2:1:1) findet. Die aus den Koaleszentemperaturen berechneten Barrieren der N-Phenylrotation in Tab. 5 steigen mit zunehmendem Volumen der hinderlichen Substituenten R^3 kontinuierlich an. Diese sterische Blockierung variiert zwischen $11\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $R^1=\text{H}$ (Ring A) und $17.3\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ für $R^3=\text{tC}_4\text{H}_9$; auch Vergrößerung des Cycloalken-Substituenten (18b/18h) wirkt gleichsinnig. Alle Rekorde schlägt der inden-anne-lierte Komplex 18l, dessen B-Ring wegen Repulsion durch den starren aromatischen Substituenten mehr als $18.6\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ zur N-Phenylrotation benötigt (Abbild. 21; bis $+94^{\circ}$ tritt keine Koaleszenz ein).

Die Verschiebungen der aufgespaltenen Nm-Signale liegen nahe bei den gewohnten Werten; die in Abschnitt 9.1 diskutierte Spinübertragung änderte sich also nur unwesentlich. Die Mittelwerte der aufgespaltenen No-Verschiebungen sind ebenfalls normal. Trotz ihrer viel ausgeprägteren Aufspaltungen (bis zu 6ppm bei -60°) sind die No-Signale wegen der sehr beträchtlichen Linienbreite für Koaleszenzmessungen wenig geeignet.

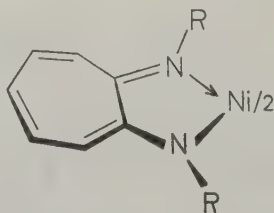
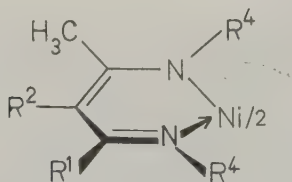
10.7 Die Konfigurationsstabilität tetraedrischer Nickelkomplexe

Voraussetzung zur Entdeckung der Chiralität war eine im Sinne der NMR-Zeitskala stabile Konfiguration des Zentralatoms, wie sie bisher bei noch keinem tetraedrischen, paramagnetischen Metallkomplex mit Sicherheit nachgewiesen wurde ⁴³⁾. Lediglich bei zwei Bis(salicylaldehydiminato)-Nickelkomplexen 2 konnte die Konfigurationsumkehr durch den Einbau des Zentralatoms in einen nicht racemisierbaren Ligandenkäfig ^{3b,119)} oder durch den sperrigen N-Adamantylrest ^{3b,120)} blockiert werden. Bei allen übrigen Komplexen des Typs 2 invertiert das Nickel sehr rasch. Die angebliche Chiralität einiger weiterer tetraedrischer Nickelkomplexe 3 ¹²¹⁾ ist nie bestätigt worden ⁴³⁾.

Bei diamagnetischen Tetraederkomplexen verschiedener Übergangsmetalle (Edelgaskonfiguration) mit vier ungleichen Liganden ¹²²⁾ oder mit zweizähnigen Liganden ^{43,119,122b)} ist chirale Stabi-

lität dagegen häufig zu finden.

Die Konfigurationsstabilität ist eng mit dem Problem des Gleichgewichts zwischen paramagnetisch-tetraedrischer und diamagnetisch-planarer Form verknüpft. Zwar hat Holm ¹¹⁹⁾ gezeigt, daß Population der planaren Form nicht notwendigerweise zur Racemisierung führt, doch ist umgekehrt bei einem Racemisierungsmechanismus ohne Bruch von NiN-Bindungen das Durchlaufen einer Zwischenstufe oder eines Übergangszustandes mit planarer Koordinationssphäre zwangsläufig. Da hierbei starke sterische Repulsionen der stickstoffgebundenen Substituenten auftreten, reicht schon $R^4=CH_3$ in 114a aus, um den tetraedrischen Grundzustand zu erzwingen. Der volle Paramagnetismus dieses Komplexes folgt aus den gewohnten reduzierten Verschiebungen (Abbild. 38), während der Übergangszustand mit $17.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ deutlich



114a: $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$, $R^4=CH_3$

114b: $R^1=CH_3$, $R^2=H$, $R^4=H$

114c: $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$, $R^4=C_6H_5$

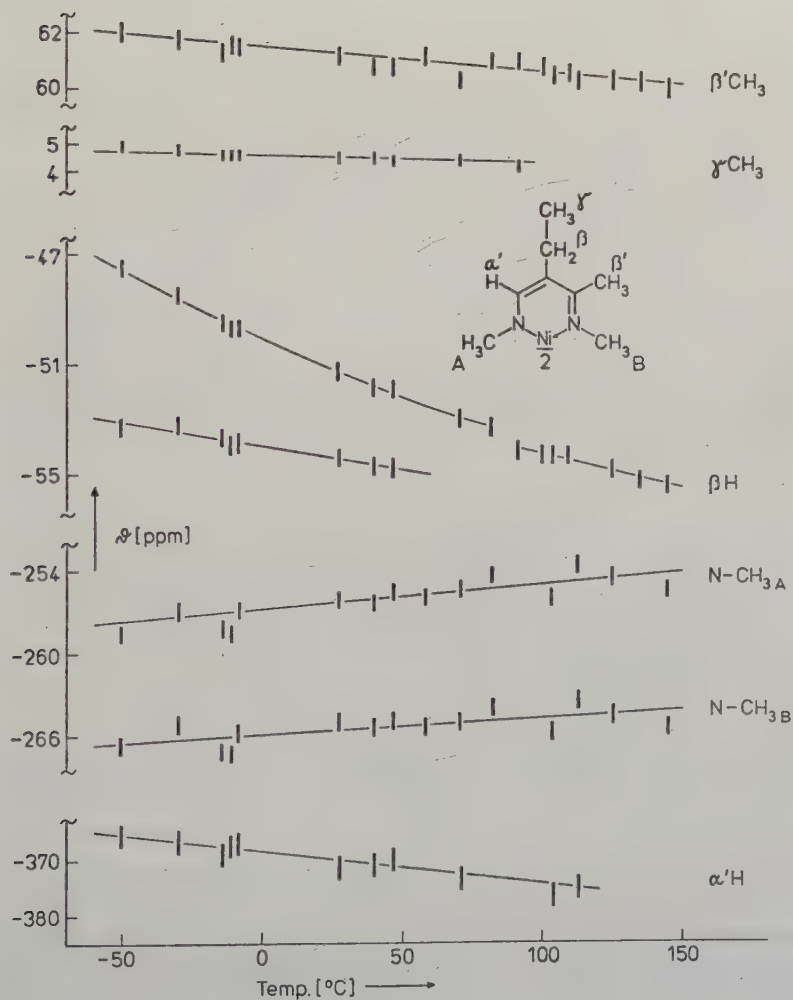
115(1)

unter dem des entsprechenden Dianil-Komplexes 114c ($\Delta G^\ddagger \gg 21.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) liegt. Umgekehrt ist 114b mit $R^4=H$ voll diamagnetisch, also planar ¹⁶⁾.

Die in Cyclohexan oder Mesitylen gemessenen NMR-Spektren von 114a eignen sich zur Linienformanalyse nicht sonderlich, da in diesen Solventien Phasenverzerrungen unvermeidlich sind. Mit und ohne Berücksichtigung der nicht aufgelösten $\beta\text{-CH}_2$ -Kopplungskonstante (vermutlich ca. 10Hz) ergeben sich $\Delta H^\ddagger = 4.5 \pm 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta S^\ddagger = -35 \pm 8 \text{ Clausius}$. Der planare (Übergangs-)Zustand ist also wie üblich ^{3b,43,74)} entropiemäßig benachteiligt.

Die tetraedrische Konfiguration wird von den Komplexen 1 bis 3 umso mehr bevorzugt, je größer die N-Substituenten sind ^{3b,43)}. Bei 2 und 3 mit Sauerstoff als Koordinationsstelle ist

Abbild. 38: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16f in Abhängigkeit von der Temperatur



dies leicht verständlich. Die Aminotroponiminato-Komplexe 115 (1) unterscheiden sich dagegen von den meinen vor allem in der Weite des Chelatrings; vermutlich deswegen ist ihre Gleichgewichtseinstellung zwischen planarer und tetraedrischer Form ungeheuer rasch ¹²³⁾. Wahrscheinlich ist der "Beißwinkel" im fünfgliedrigen Chelatring von 115 so stark aufgeweitet, daß die N-Phenylgruppen der einander gegenüberstehenden Liganden sich weniger behindern als bei 114c. Wenn meine Komplexe axial gestreckte Tetraeder sind, ist diese Repulsion sogar noch größer als man beispielsweise nach Bild 109 vermuten würde.

Von anderen denkbaren Racemisierungsmechanismen läßt sich für meine Dianil-Komplexe 52 einer leicht ausschließen: Die Abdissoziation eines Liganden erfolgt nur sehr langsam, nämlich bei Raumtemperatur erst innerhalb mehrerer Wochen, wie Versuche zum Einbau von Fremdliganden zeigten ²⁾. Für den weniger konfigurationsstabilen N,N'-Dimethyl-Komplex 114a war der Austausch nach Zusatz des entsprechenden Dianil-Liganden ebenfalls zu langsam; allerdings lag hier schon nach einem Tag quantitativ 114c neben dem freigesetzten 1,3-Diimin vor (NMR).

Diese Parallelität von Austausch und Racemisierungsgeschwindigkeit läßt an einen dritten Mechanismus denken, bei dem nur eine NiN-Bindung gebrochen wird und nach Konfigurationsumkehr wieder geschlossen oder (langsamer) von einem Fremdliganden besetzt wird. Im Einklang mit dieser dritten Möglichkeit sind meine langsam racemisierenden Dianil-Komplexe 52 auffallend beständig; dagegen konnte ich keine β -Oxo-enamin-Komplexe 12 mit meinen Substitutionsmustern (ausgenommen 12a, vgl. Tab. 1) herstellen. Andererseits widerspricht die negative Inversionsentropie einer Öffnung des Chelatrings bei der Nickelinversion.

Mit Kenntnis des konfigurationsstabilen Nickels kann man in der älteren Literatur Beispiele tetraedrisch-paramagnetischer Komplexe finden, deren Chiralität nicht erkannt wurde. So zeigt der asymmetrisch substituierte Kobaltkomplex 114 ($R^1 = R^2 = H$, $R^4 = C_2H_5$, Co statt Ni) die erwarteten Signalaufspaltungen, doch wurden diese nicht ausgedeutet ¹²⁴⁾.

Die Entdecker der Dianil-Komplexe 115 ($R = C_6H_5$) haben Signalaufspaltungen entweder mit behinderter Substituentenrotation am Stickstoff ^{46,125)} oder durch unverständliche elektronische

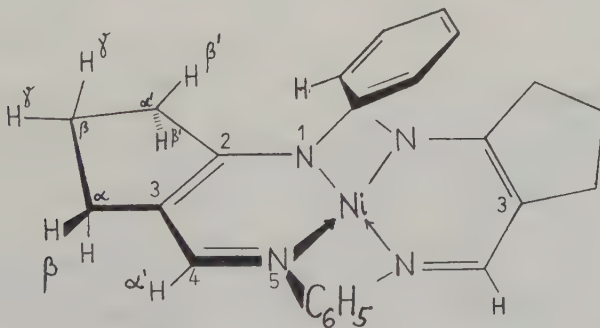
Einflüsse erklärt ⁸³⁾. Sogar bei 115 mit R=1-Naphthyl ¹²⁶⁾ scheint ein ähnlicher Fall vorzuliegen, nachdem fünf "Isomere" im NMR-Spektrum zu erkennen waren.

11. Spindichten und Konformationsanalyse bei Cycloalken-Substituenten

Beim vorstehenden Nachweis der konfigurativen Stabilität des Zentralatoms benutzte ich Signalaufspaltungen der Cycloalken-Substituenten an den Chelatringen der Komplexe 52 ($R^1 + R^3$). Die quantitative Interpretation der reduzierten Verschiebungen soll nun als Prüfstein für die Theorie der Konformationsabhängigkeit von Spinübertragungen dienen.

11.1 Cyclopenten- und Benzocyclopenten-Substituenten

Gasförmiges Cyclopenten besitzt die Gestalt eines Briefumschlags; der Faltwinkel beträgt etwa 23° ¹²⁷⁾ bis 30° ¹²⁸⁾. Das Formelbild 116 zeigt eine der möglichen Ringkonformationen des Cyclopenten-Substituenten im Komplex 18a. Hier ist das C^β -Atom des linken Liganden aus der Ebene des Chelatringes nach oben heraus-



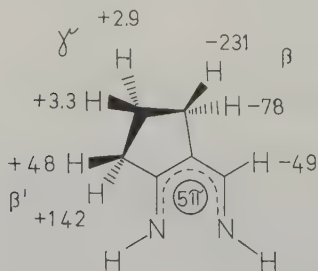
116 (18a)

gebogen. Das Invertomer, bei dem das linke C^β -Atom nach unten schaut, ist zu 116 diastereomer, kann also einen etwas anderen Energieinhalt besitzen. Die Ursache hierfür ist die Chiralität des Zentralatoms.

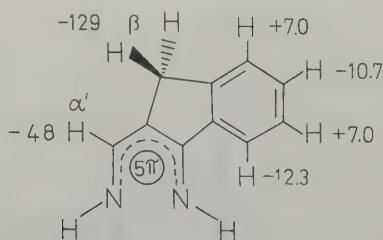
Die Ringinversion des Cyclopentens führt über die minimale

Energieschwelle von nur $0.66 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (127,129,130). Auch bei 116 ist zu erwarten, daß die beiden Invertomeren äußerst rasch ineinander übergehen. Hierbei vertauschen die geminalen Protonen in den β -, γ - und β' - CH_2 -Gruppen ihre Position relativ zum spintragenden π -System des Chelatringes. Wegen der unterschiedlichen Population der Invertomeren, die bei abnehmender Temperatur zunimmt, bleiben die CH_2 -Protonen trotzdem alle anisochron, wie die Abbild. 39 zeigt.

Die reduzierten Verschiebungen der β - und β' -Protonen und ihre Temperaturabhängigkeit konnten in befriedigender Weise mit den Parametern aus Gleichung (12) bzw. (14) simuliert werden, wenn man die Potentialkurve eines quartär-harmonischen Oscillators (127,129,130) zugrunde legte, der zwei Energiemulden der Tiefen 1.0 und $0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ besaß⁸²⁾. Relativ zu den benachbarten p_z -Orbitalen des Chelatrings betrugen die Diederwinkel der CH -Bindungen für die β -Protonen 32° und 136° , für die β' -Protonen 14° und 138° . Ich habe die hiermit ziemlich gut übereinstimmende Geometrie des gasförmigen Cyclopentens^{128,131)} einer INDO-Rechnung zugrunde gelegt, deren wie früher (S. 49) mit Hilfe von Gleichung (13) berechnete Verschiebungen in 117



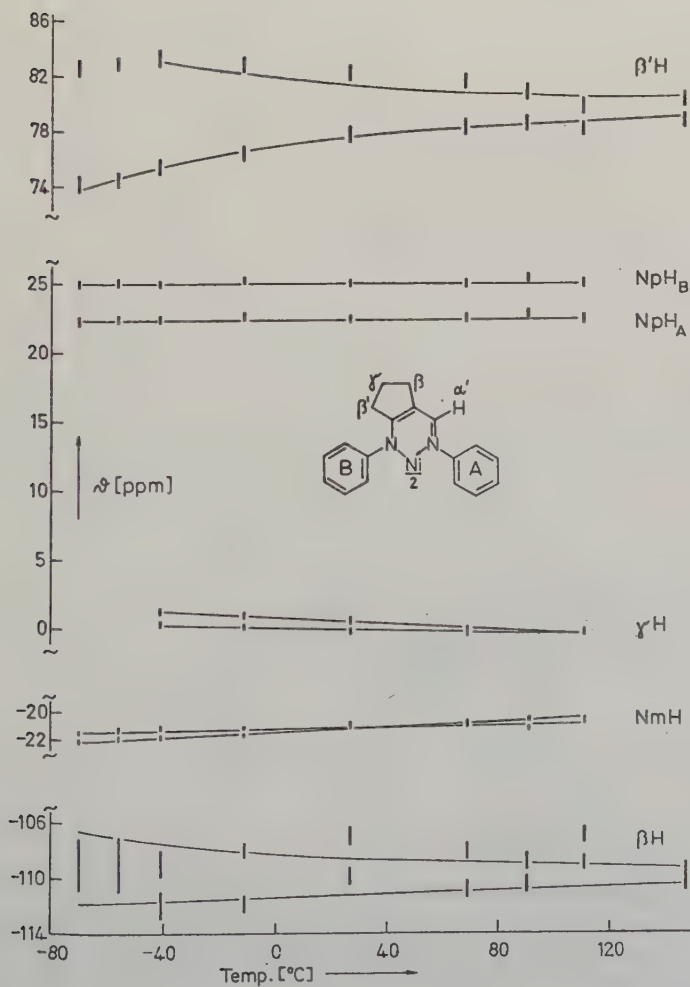
117 (INDO)



118 (INDO)

notiert sind. Die experimentellen Verschiebungen in Abbild. 39 ähneln den Durchschnittswerten der theoretischen; bei Berücksichtigung der thermischen Schwingungsanregung mit dem Oscillatormodell⁸²⁾ verschwindet die Diskrepanz völlig, weil die für die Ruhekonformation 117 berechneten Verschiebungen in der richtigen Weise durch thermische Mittelwertbildung über $\langle \cos^2 \theta \rangle$ nach Gleichung (11) verändert werden. Somit sind auch die grossen positiven und negativen Verschiebungen mit unserer Theorie

Abbild. 39: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18a in Abhängigkeit von der Temperatur



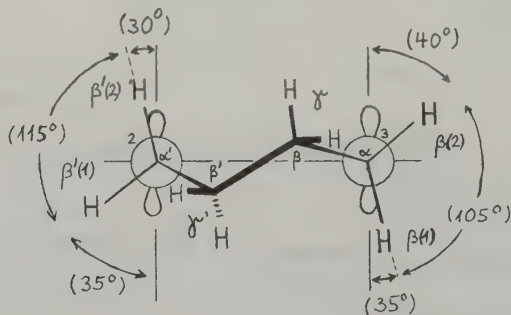
erklärbar; zugleich stimmt auch die fast verschwindende γ -CH₂-Verschiebung gut mit dem Wert +3ppm in 117 überein.

Für einen Vergleich noch geeigneter ist der Benzocyclopenten-Substituent in 181 (Abbild. 21), der aus Ringspannungsgründen kaum noch konformative Beweglichkeit besitzt und daher nur noch ein Singulett-Signal für die β -Protonen zeigt. Die in 89 auf S. 76 gezeigten experimentellen Verschiebungen für β -CH₂ (extrapoliert auf 0 K) und aromatische Protonen passen gut zu den INDO-Werten in 118, die mit einer an die Struktur des Cyclopentadiens ¹³²⁾ angeglichenen Geometrie berechnet wurden.

Aus der bei Raumtemperatur gemessenen CH₂-Verschiebung von -137ppm läßt sich nach Gleichung (12) der scheinbare Diederwinkel $\langle\theta\rangle$ der CH ^{β} -Bindungen zu 30° berechnen. Dies ist genau der Wert für 89/118, den man nach dem Stereomodell erwartet.

11.2 Cyclohexen- und Benzocyclohexen-Substituenten

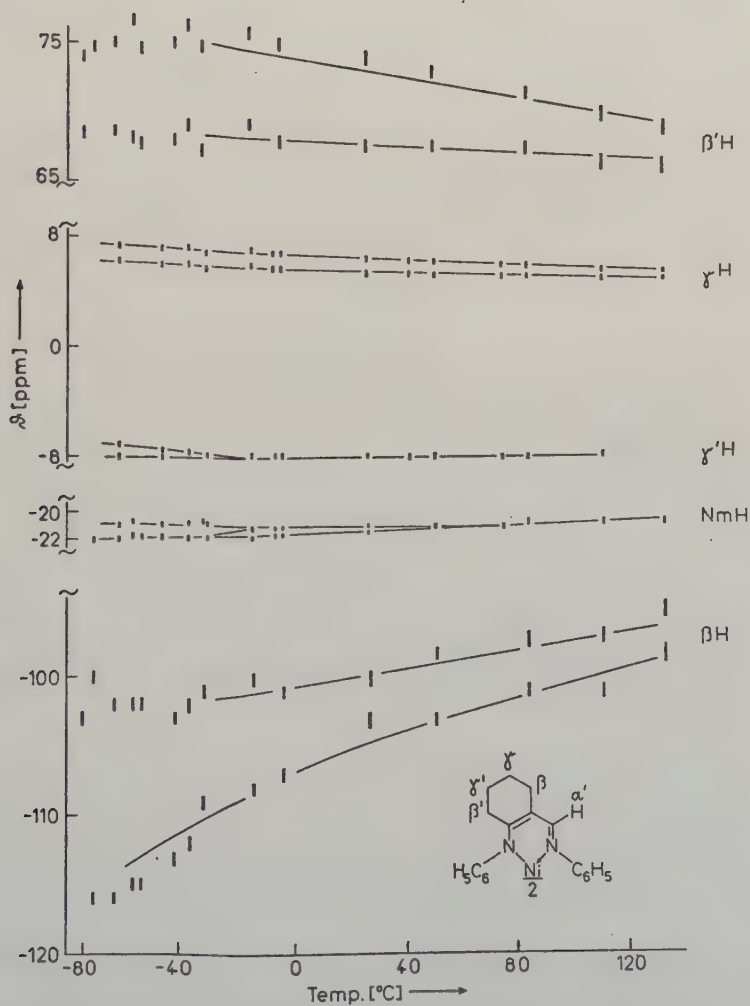
Der Cyclohexenring des Komplexes 18b (Abbild. 40) ist das einzige Beispiel, bei dem die Beträge aller β - und β' -Verschiebungen mit steigender Temperatur abnehmen. Eine der zwei mög-



119

lichen Halbsessel-Konfigurationen ist als doppelte Newman-Projektion in 119 entlang den C ^{α} C³- und C ^{α'} C²-Bindungen (vgl. Formelbild 116) dargestellt. Man erkennt, daß die CH ^{β} - und CH ^{β'} -Bindungen sehr verschiedene Diederwinkel θ mit den benachbarten p_z-Orbitalen bilden. Trotzdem sind die Verschiebungen der diastereotopen β - und β' -CH₂-Protonen in Abbild. 40 nahezu gleich. Der Grund ist wieder die Vertauschung der Diederwinkel bei der

Abbild. 40: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18b in Abhängigkeit von der Temperatur



Ringinversion, die beim Cyclohexen ¹³³⁾ nur $5.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und beim Semidion des 1,2-Cyclohexadions ¹³⁴⁾ $4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ benötigt. Die aus den bei -70° gemessenen Verschiebungen nach Gleichung (12) und (14) berechneten effektiven Diederwinkel $\langle \theta \rangle$ in 119 entsprechen daher nicht der Ruhekonformation. Sie weichen stark von den Werten 17° und 49° ab, die man aus den Resultaten der Elektronenbeugung ^{135,136)}, Mikrowellenspektroskopie ¹³⁷⁾ und "force-field"-Berechnung ¹³⁸⁾ ableiten kann.

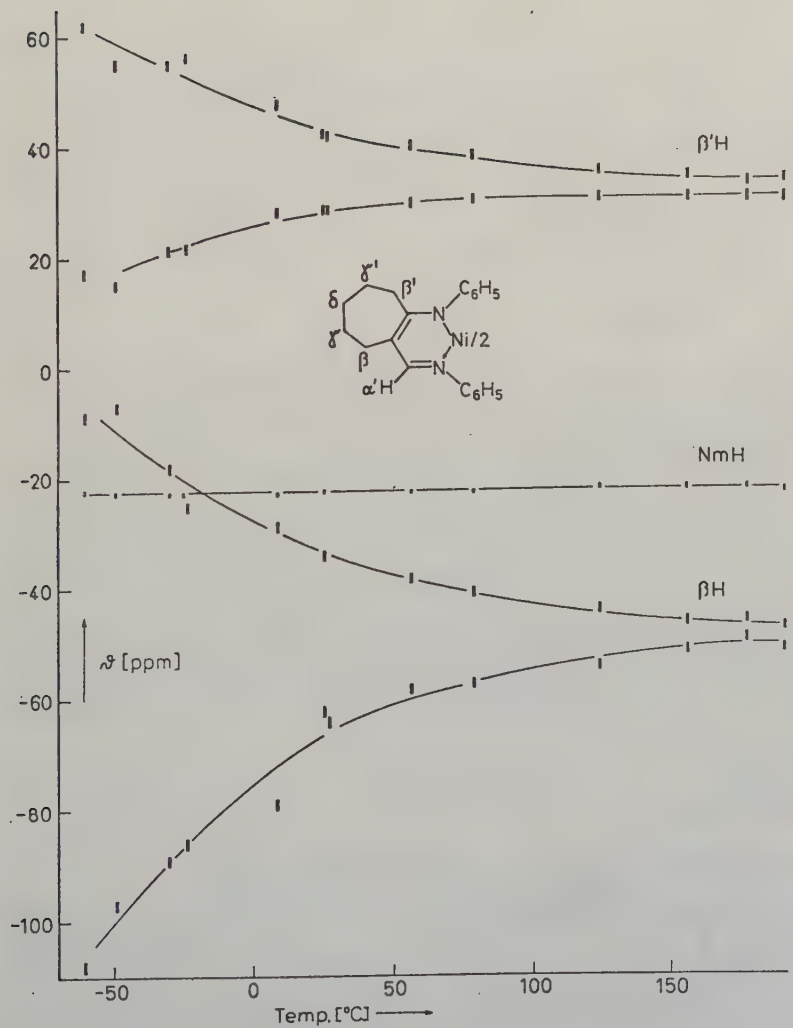
Je stärker eine der beiden Halbsesselformen bevorzugt ist, umso mehr sollten die effektiven Diederwinkel $\langle \theta \rangle$ denen der Ruhekonformation ähneln, da dann die thermische Mittelwertbildung an Bedeutung verliert. Die am β -Kohlenstoffatom des Cyclohexen-Derivats 18e (Formelbild 103, S. 96) angeheftete Methylgruppe sucht die äquatoriale Position nach theoretischen ¹³⁹⁾ und experimentellen ^{134,140,141)} Resultaten bereits mit etwa $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ Vorzug auf. Ich habe mich bemüht, den Populationsunterschied durch starkes Abkühlen möglichst zu vergrößern. Bei -60.5° ist die eine β -Verschiebung doppelt so groß wie die andere (s. 103, S. 96), was dem Verhältnis der β -Kopplungskonstanten beim Semidion des 1,2-Cyclohexadions ¹³⁴⁾ genau entspricht. Aus den bei -60.5 gemessenen Verschiebungen errechnet man $\langle \theta \rangle$ nach Gleichung (12) zu 24° und 50° für die β -CH₂-Protonen, nach Gleichung (14) zu 20° und 40° für die β' -CH₂-Gruppe. Die Übereinstimmung mit den genannten Winkeln des Cyclohexens ist jetzt wesentlich besser.

Der Benzocyclohexen-Substituent in 90 (18m) wird von der benachbarten N-C₆H₅-Gruppe behindert und dreht seinen Benzolring deswegen etwas aus der Chelatebene heraus, wie man beim Vergleich der aromatischen Verschiebungen von 89 und 90 auf Seite 76 erkennt. Infolgedessen sind die Diederwinkel sehr verschieden. Tatsächlich ergeben sich aus den ungewöhnlich stark aufgespaltenen β -Verschiebungen bei -57° (Abbild. 22) nach Gleichung (12) effektive Diederwinkel von $20^\circ (\pm 5^\circ)$ und $63^\circ (\pm 3^\circ)$.

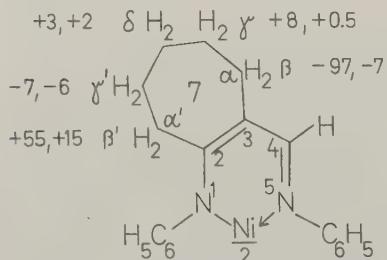
11.3 Cyclohepten-Substituent

Eine ähnlich ausgeprägte Nichtäquivalenz der CH₂-Verschiebungen wie in 18m (Abbild. 22) findet man beim Abkühlen des Cyclohepten-Derivats 120 (18f) in Abbild. 41. Dieser Temperaturgang ist typisch für ein Gleichgewicht zwischen zwei ungleich popu-

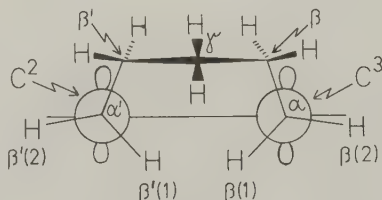
Abbild. 41: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18f in Abhängigkeit von der Temperatur



lierten Invertomeren; im Gegensatz zu den vorstehenden Beispielen liegen die Durchschnittswerte der Verschiebungen jetzt bei -50ppm (für βH) und +35ppm (für $\beta'\text{H}$), was bereits auf völlig andere Diederwinkel hindeutet.



120 (18f, θ bei -49°)



121

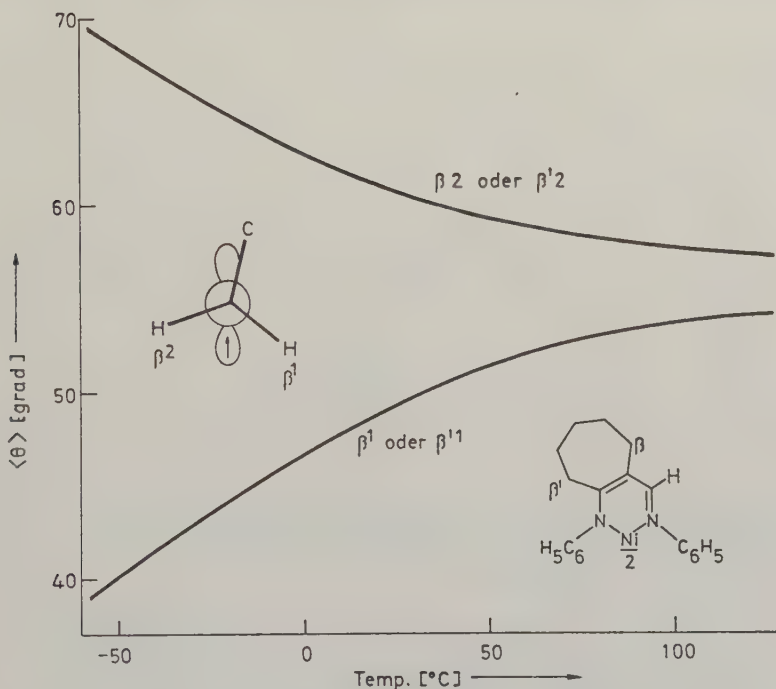
Der Sessel ist die stabilste Form des Cycloheptens ¹⁴²⁾, 5,5-Difluorcycloheptens ¹⁴³⁾ und Benzocycloheptens ^{144, 145)}; die Barrieren der Ringinversion betragen 5 ¹⁴²⁾, 7.4 ¹⁴³⁾ bzw. 13 kcal·mol⁻¹ ¹⁴⁴⁾. Die doppelte Newman-Projektion in 121 mit Blickrichtung entlang den C^3C^4 - und C^2C^3 -Bindungen zeigt, daß Diederwinkel von etwa -80° und $+40^\circ$ für den Sessel zu erwarten sind. Hierzu passen die aus den β - und β' -Verschiebungen nach Gleichung (12) bzw. (14) berechneten $\langle\theta\rangle$ -Werte recht gut, deren Temperaturabhängigkeit in Abbild. 42 gezeigt ist. Beim Semidion des 1,2-Cycloheptandions wurden anfangs Diederwinkel um 60° gefunden ¹³⁴⁾. Erst die revidierte Zuordnung der ESR-Kopplungskonstanten ¹⁴⁶⁾ enthüllte, daß sie sich um den Faktor 20 unterscheiden; die β -Verschiebungen in Abbild. 41 zeigen die gleiche Tendenz.

11.4 Cycloocten- und Cyclododecen-Substituenten

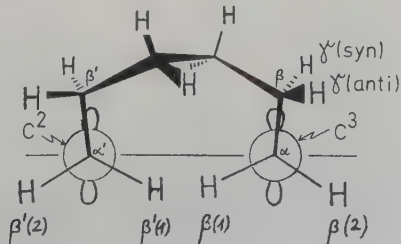
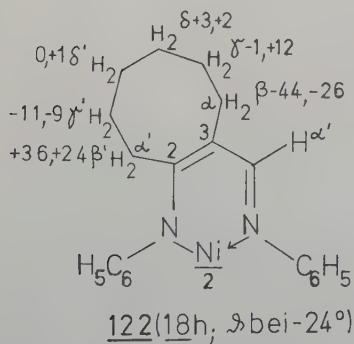
Auch im Cycloocten-Derivat 122 (18h) zeigen die β - bzw. β' -Verschiebungen (Abbild. 43) beim Abkühlen beachtliche Splitting-Effekte; sie weichen dabei von den Mittelwerten bei Hochtemperatur (-35 bzw. $+26\text{ppm}$) immer weiter ab. Die daraus wie zuvor berechneten Diederwinkel streben den Werten $\langle\theta\rangle = -50^\circ$ und $\langle\theta\rangle = +70^\circ$ zu.

Nur eine der vielen Konformationen des Cyclooctens besitzt Diederwinkel dieser Größe, nämlich die eigentümlich verdrehte,

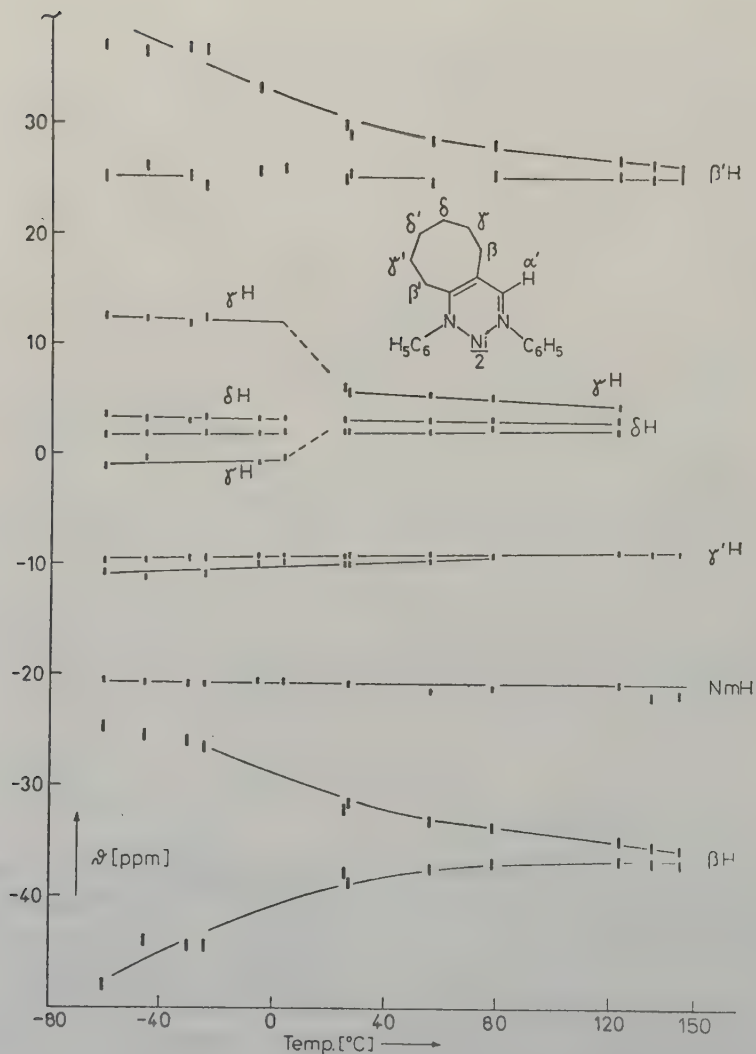
Abbild. 42: Scheinbare Diederwinkel $\langle \theta \rangle$ des Cyclohepten-Derivats 18f in Abhängigkeit von der Temperatur



chirale ¹⁴⁷⁾ Sessel-Wanne-Form ("twisted-boat-chair"), die in 123 als Newman-Projektion dargestellt ist (Blickrichtung auf 122 entlang den $C^{\alpha}C^3$ - und $C^{\alpha'}C^2$ -Bindungen).

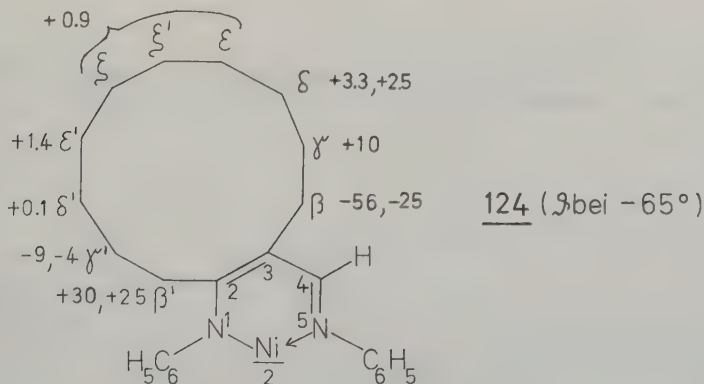


Abbild. 43: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18h in Abhängigkeit von der Temperatur



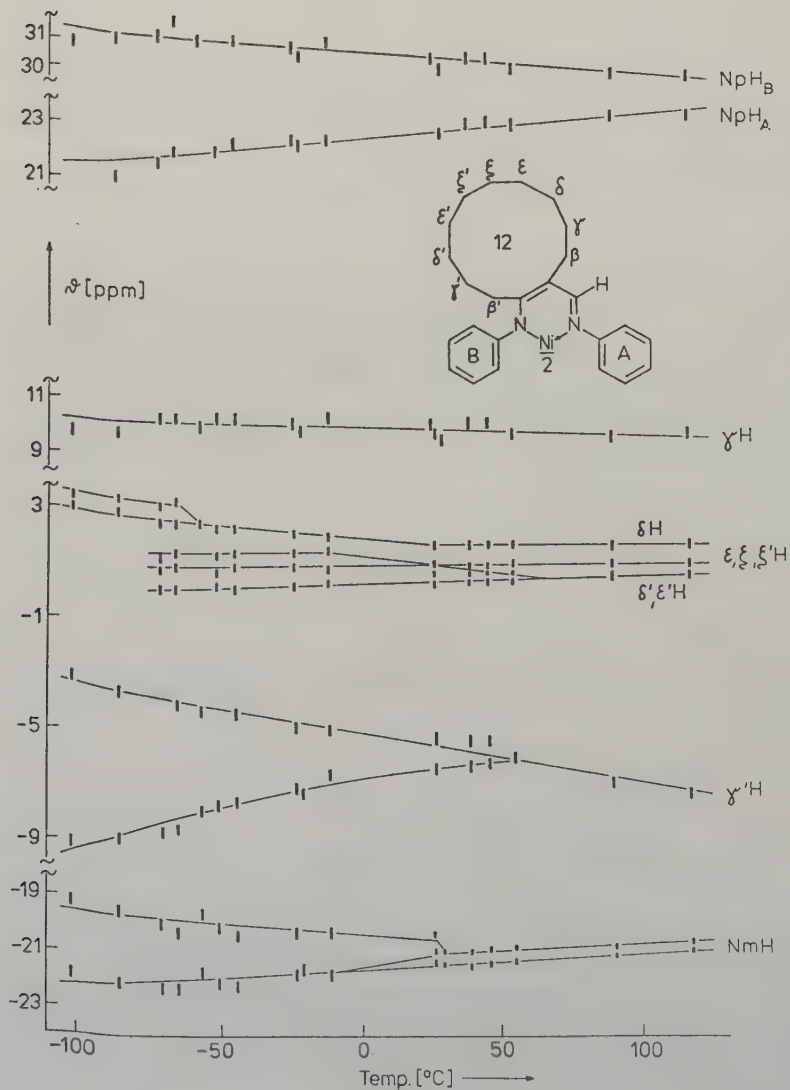
Dieser aus den β - und β' -Verschiebungen zu ziehende Schluß wird gestützt durch die unterschiedlichen Verschiebungsvorzeichen (-1 bzw. $+12\text{ppm}$) für die beiden γ -Protonen in 122. Wie in Kap. 13 noch erläutert wird, ist dies kennzeichnend für γ -Protonen in anti- bzw. syn-Stellung (123) zum spintragenden p_z -Orbital. Hinweise auf 123 als stabilste Konformation liefern auch "force-field"-Rechnungen ¹³⁹⁾. Da diese Konformation aber sehr flexibel ist, machte sich die Chiralität des Cycloocten-Substituenten in 122/123 nicht durch weitere Signalaufspaltungen wie bei 102 (Seite 92/93) bemerkbar. Nach NMR-Untersuchungen benötigt die partielle konformative Umwandlung von Cyclooctenen nur $6\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹¹⁴⁾ und die totale Ringinversion ca. $8\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ¹¹³⁾.

Für das Cycloocten-Derivat 102 (18i) mit β' -Methylgruppen ist die Ringinversion laut Abschnitt 10.2 so erschwert ($\Delta G^\ddagger = 11.5\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), daß die Chiralität des 8-Rings an den NMR-Aufspaltungen (Tab. 50, S. 267) erkannt werden kann. Allerdings lassen sich neben den Verschiebungen der Nm-, Np- und β' -Methylprotonen nur noch jene der β - und β' -Wasserstoffatome eindeutig zuordnen, weil mindestens zwei Enantiomerenpaare vorliegen (S.93).

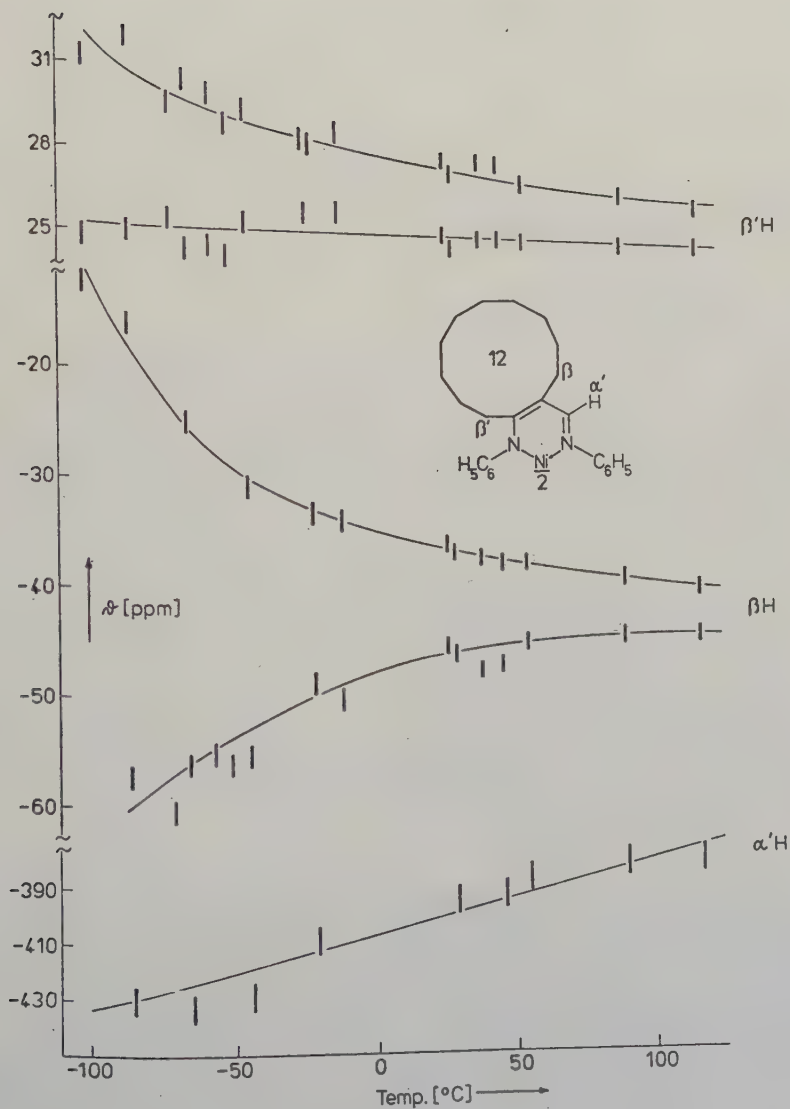


Beim Cyclododecen-Derivat 124 (18k) sind die β - und β' -Verschiebungen in Abbild. 44 und 45 denen von 122 (Abbild. 43) zum Verwechseln ähnlich. Folglich liegt eine Konformation mit den selben Diederwinkeln wie in 123 vor. Angesichts der Vielfalt möglicher Pseudorotationen war eine Konformationsanalyse für den gesamten 12-Ring nicht möglich.

Abbild. 44: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18k in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 45: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 18k in Abhängigkeit von der Temperatur

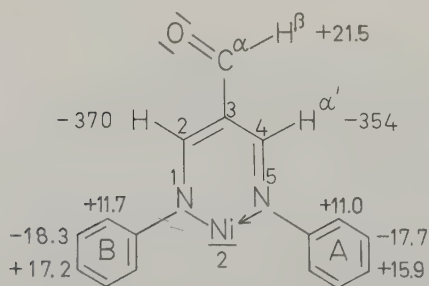


12. Elektronenleitfähigkeit von Acyl- und Acylimino-Substituenten

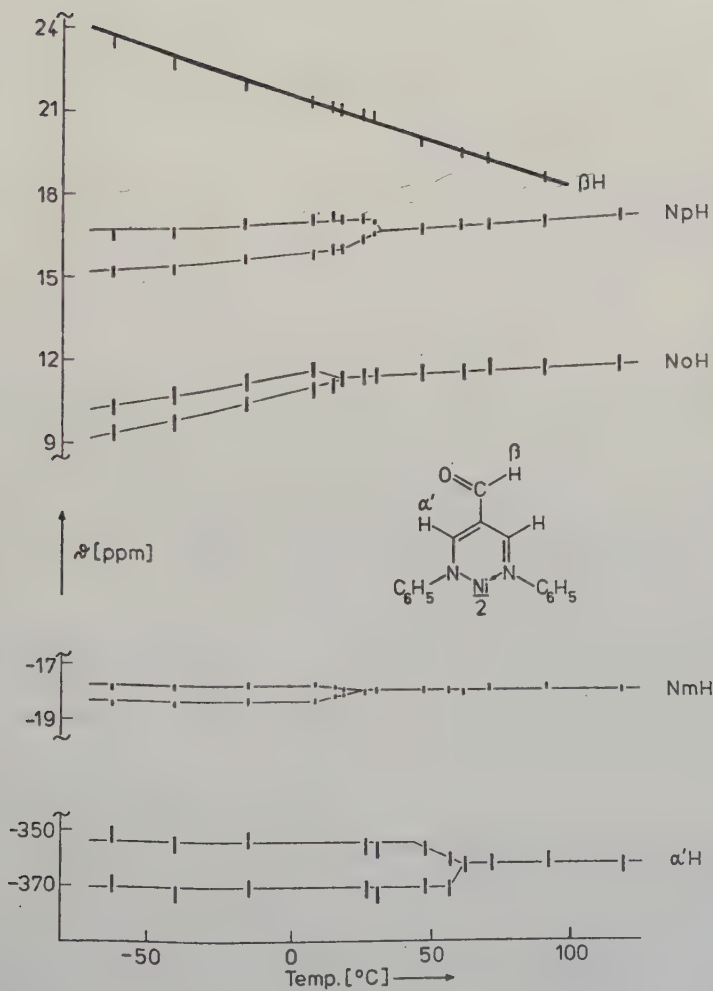
Konjugierte und nicht konjugierte Arylreste sowie alle Alkylketten am C³-Kohlenstoff meiner Komplexe 52 hatten keinen Einfluß auf die NMR-Verschiebungen unverändert gebliebener Molekülpartien. Als plausible Erklärung wurde das große Spinreservoir am Zentralatom genannt, das die substituentenbedingten Störungen der Spindichten auszugleichen vermag (Abschnitt 7.5). Geringfügig vergrößerte Verschiebungen aller Protonensorten konnte ich bisher lediglich bei stickstoffgebundenen Alkyl- anstelle von Phenylresten feststellen (99 in Abschnitt 9.3).

12.1 Der Formyl-Substituent

Weitaus gravierendere Änderungen bewirkt die stark elektronensaugende Formylgruppe des Komplexes 125 (13d, Abbild. 46). Die Erniedrigung der π -Spindichte im Chelatring wirkt sich weniger auf die α' -Verschiebungen (ca. -10%) aus als auf die Verschiebungen der Anilinoprotonen (ca. -25%). In der Resonanzschreib-



Abbild. 46: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 13d in Abhängigkeit von der Temperatur



Zweifellos wird bei dieser Drehoperation ein zweigipfliges Potential durchlaufen, so daß der frühere Ansatz (11) von Seite 44 auf die β -Verschiebung anwendbar ist. In der sicherlich koplanaren Ruhelage beträgt der Diederwinkel θ^β zwischen der $C^{\alpha}H^\beta$ -Bindung und dem p_z -Orbital am C^3 -Atom 90° . Die zugehörige reduzierte Verschiebung des Formylprotons (δH), die laut Abbild. 46 temperaturabhängig ist, liefert durch Extrapolation auf 0 K $\delta_0(H) = +30$ ppm. Da außerdem auch die Barriere der Formylrotation aus obigen Koaleszenzmessungen bekannt ist, muß nur noch der winkelabhängige Anteil $\delta_2(H)$ in Gleichung (11) bestimmt werden.

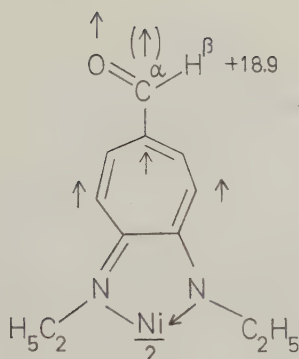
Die analog zu Polzer ²⁾ durchgeführte Simulation ¹⁵¹⁾ der Temperaturabhängigkeit (fette Gerade in Abbild. 46) gelingt dann mit Gleichung (17):

$$\delta(H) = +30 - 450 \langle \cos^2 \theta^\beta \rangle \quad (\text{ppm}) \quad (17)$$

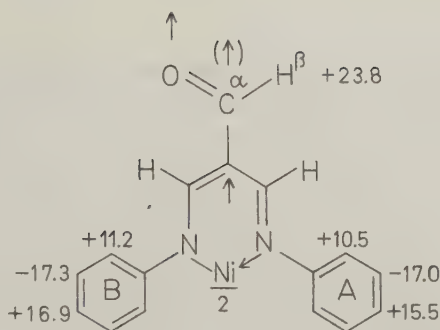
Sowohl der winkelabhängige als auch der unabhängige Verschiebungsanteil sind also für die Formylrotation praktisch doppelt so hoch wie für die β -Methylrotation nach Gleichung (12). Die beachtliche Höhe der Rotationsschwelle ist für den nur bescheidenen Temperaturgang der β -Verschiebung verantwortlich. Die scheinbaren Diederwinkel $\langle \theta^\beta \rangle$ wachsen daher zwischen $+118^\circ$ und -60° nur von 81 auf 83° an.

Leider eignet sich das INDO-Verfahren wenig zur theoretischen Interpretation der Gleichung (17). Das Programm errechnet nämlich sowohl für α -Spins als auch für β -Spins ein HOMO mit π -Symmetrie, so daß sich die resultierende Spindichte fast völlig auf die σ -Orbitale am N^1 in 125 konzentriert; mit den beobachteten Verschiebungen wäre dies natürlich unvereinbar. Für eine rotierende Vinylgruppe anstelle von Formyl ergibt sich dagegen wie in Gleichung (17) ein negativer winkelabhängiger Verschiebungsanteil, also der gewohnte Effekt zunehmender CH^β -Hyperkonjugation beim Verdrillen gegenüber der Chelatebene.

Der Artefakt der INDO-Rechnung kann nur qualitativ korrigiert werden, indem man den energiereichsten β -Spin in das LUMO mit σ -Symmetrie promoviert. Für das so gebildete π -Radikal findet man jetzt schwach positive Spindichte im C^α -p-Orbital der Formylgruppe (nach der simplen HMO-Theorie wäre hier ein Orbital-



127



128 (Abel + 26°, Cl₃C-CH₂OH)

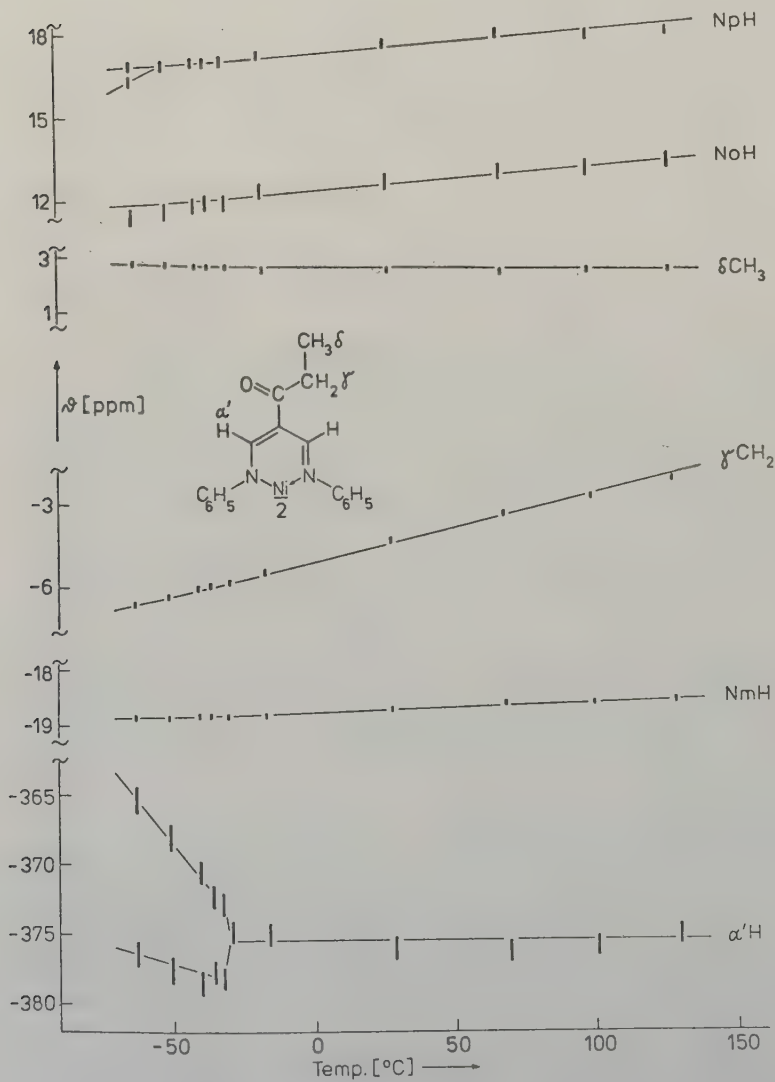
knoten, also negative π -Spindichte erwartet worden). Zum gleichen Postulat gelangten auch Eaton und Mitarbeiter¹⁵²⁾ durch Valence-Bond-Betrachtungen des ATI-Komplexes 127, dessen bei Raumtemperatur gemessene Formylverschiebung fast ebenso groß ist wie bei 125. Dieser Effekt hängt mit der Grenzformel 126 zusammen. Ihr Anteil am Grundzustand wird erhöht, wenn man 125 in protischen Solventien mißt; wie 128 zeigt, wird die Formyl-Verschiebung in Trichlorethanol deutlich positiver, während sich die Anilinoverschiebungen noch weiter verringern. Diese erwartete Stabilisierung des Grundzustands 125/126 bedeutet verstärkte Planarität des Formylrestes, also zunehmenden Elektronensog und erhöhte Rotationsbarriere. Daher sind in Trichlorethanol (128) die Np-Verschiebungen bei +26° noch deutlich getrennt, während sie in (CDCl₂)₂ (Abbild. 46) knapp darüber koaleszieren. Alle vorangegangenen Komplexe 52 zeigen diesen Solvenseffekt nicht.

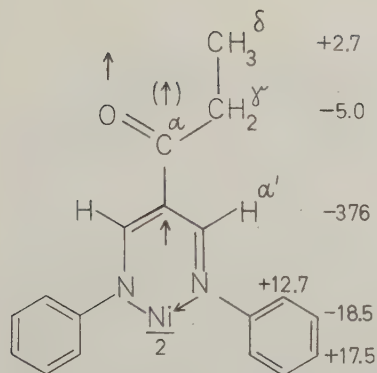
12.2 Der Propionyl-Substituent

Die Propionylgruppe ist ein schwächerer π -Akzeptor als der Formylrest. Deswegen sind die Verschiebungen der Anilinoprotonen in 129 (13g) nicht ganz so stark vermindert wie in 125 und die Rotationsschwelle ist geringer. Aus Koaleszenzmessungen für α' - und Np-Signale (Abbild. 47) ergibt sich $\Delta G_{-30}^{\ddagger} = 10.6$ bzw. $\Delta G_{-51}^{\ddagger} = 10.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

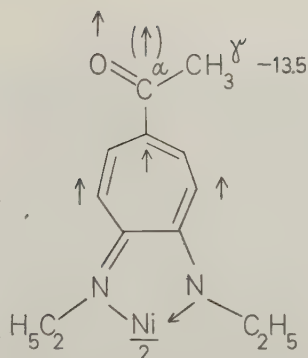
Wie bei Formyl trägt das C $^{\alpha}$ -Atom vermutlich schwach positive π -Spindichte. Dann muß der benachbarte γ -Wasserstoff in 129

Abbild. 47: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 13g in Abhängigkeit von der Temperatur





129 (13g)

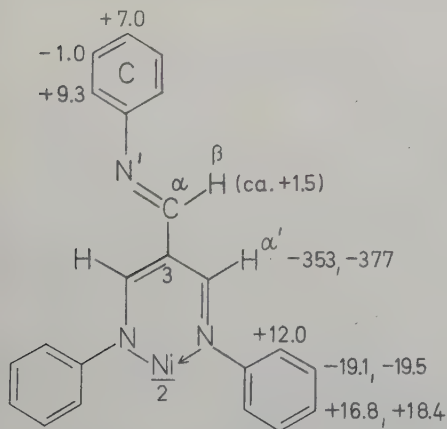


130

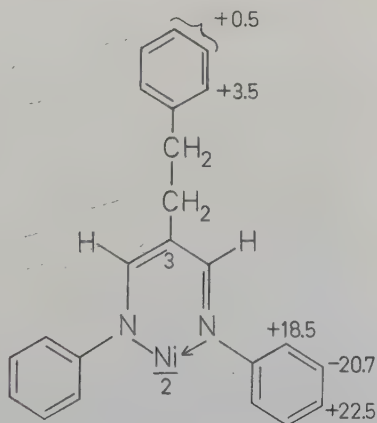
negative Verschiebungen besitzen (Hyperkonjugation); die starke Abnahme des Verschiebungsbetrages beim Erwärmen deutet in Analogie zu Kap. 11 auf Diederwinkel um 30° hin. Eine ähnliche γ -Tiefeldverschiebung tritt auch beim ATI-Komplex 130 auf ¹⁵²). Die δ -Methylgruppe in 129 besitzt wieder die gewohnte positive Verschiebung.

12.3 Der Phenyliminomethyl-Substituent

Verglichen mit den Carbonylsubstituenten saugt der Iminomethylrest in 131 (13c) weniger π -Spindichte aus den Anilinogruppen ab, wie die gegenüber 125 wieder etwas erhöhten Verschiebungs-



131 (13c, bei -60.5°)



132

beträge zeigen. Infolgedessen entnimmt man aus den Signalaufspaltungen (Abbild. 48) der Np- und α -Protonen $\Delta G_{-51}^{\ddagger} = 10.9$ bzw. $\Delta G_{-30}^{\ddagger} = 10.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der verminderte Doppelbindungscharakter der $C^{\alpha}C^{\beta}$ -Bindung macht sich also durch eine geringere Rotationsschwelle bemerkbar.

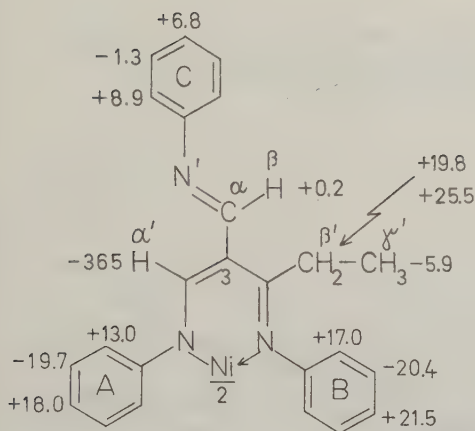
Sicher gilt auch für das Iminomethyl-Proton eine ähnliche Winkelabhängigkeit wie in Gleichung (17); sein verringerter Zwang zur Koplanarität erklärt, daß die β -Verschiebung beim Erwärmen schwach negativ wird. Die Identifizierung dieses Signals gelang mit Hilfe des an allen o- und p-Positionen deuterierten Komplexes 13e, der neben dem β -Signal nur noch stark intensitätsgeschwächte Hochfeldsignale zeigte (Tab. 11).

Aus der Vorzeichenalternanz der aromatischen Verschiebungen des Ringes C in 13i läßt sich erkennen, daß der Iminostickstoff N' positive π -Spindichte weiterleitet. Wie stets ist die o-Verschiebung um etwa 30% größer als der p-Shift ²⁾; beide zeigen eine geringe Temperaturabhängigkeit, wie man sie von frei rotierbaren C^{β} -Arylresten der Malondianil-Komplexe 4 kennt ²⁾. Ring C ist also bei Raumtemperatur nicht mehr optimal konjugiert mit der CN-Doppelbindung (vgl. Lit. ¹³⁾). Die für völlig erloschene Konjugation typischen Verschiebungen kann man dem β -Phenylethyl-Derivat 132 ²⁾ entnehmen, bei dem Spinfortleitung über das 6-Gerüst nur noch schwache positive Verschiebungen hervorruft.

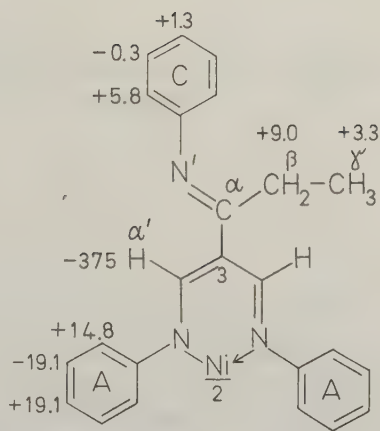
12.4 Chelat-Isomerie bei Phenyliminomethyl-Substituenten

Die Umsetzung des 1,3-Dianil-Anions 45a mit N-Phenyl-formimid-säure-ethylester 39a führte zu den beiden tautomeren "Trianilen" 6f und 9b (S. 18 und Schema 6) im Molverhältnis 3:1 (NMR). Der daraus bereitete Nickelkomplex ist ebenfalls ein Isomeren-gemisch, das ca. 5% 133 (16b) enthält. Die meisten Verschiebungen dieses Isomers sind praktisch identisch mit den entsprechenden von 131; der Anilining B zeigt jedoch größere Beträge, da er durch den benachbarten Ethyl-Substituenten sterisch behindert wird (vgl. Abschnitt 9.3). Die Verschiebung der β' -CH₂-Protonen ist normal, ihre Nichtäquivalenz (Abbild. 49) zeigt, daß das Nickel auch bei +110° noch chiral ist.

Hauptbestandteil des Isomerengemisches ist 134 (13f, Abbild. 50) mit dem 1-(N'-Phenylimino)-propyl-Substituenten; die symmetri-



133 (16b, β bei 25°)

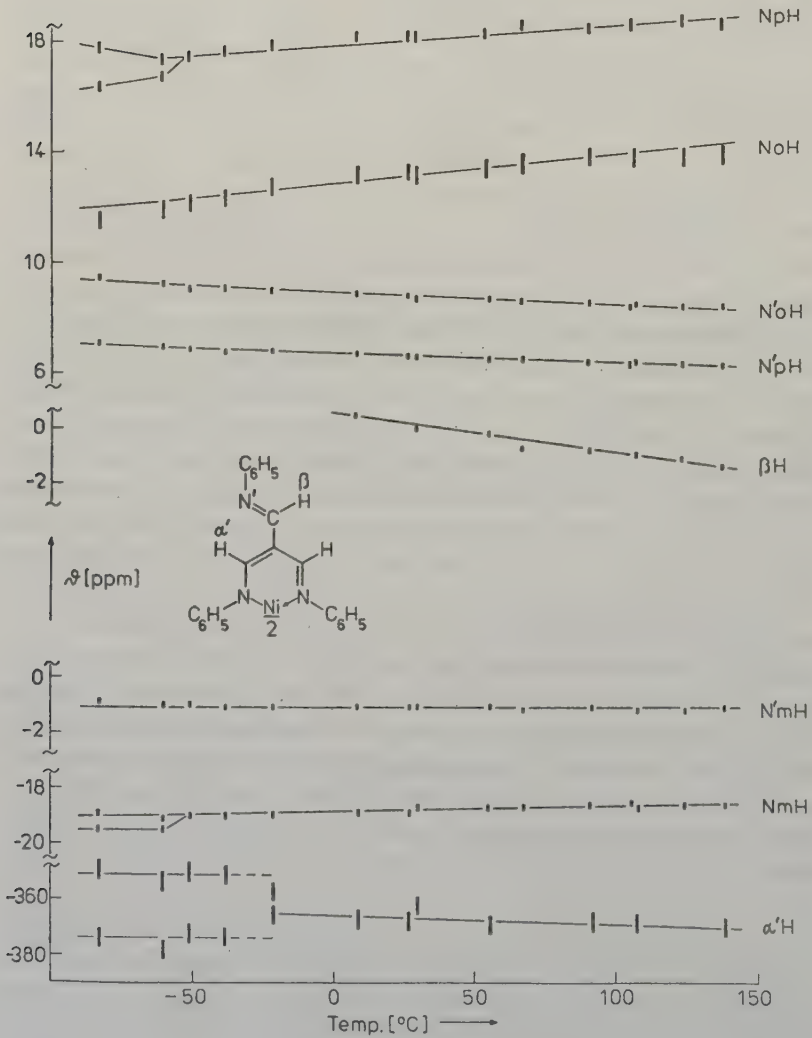


134 (13f, β bei 25°)

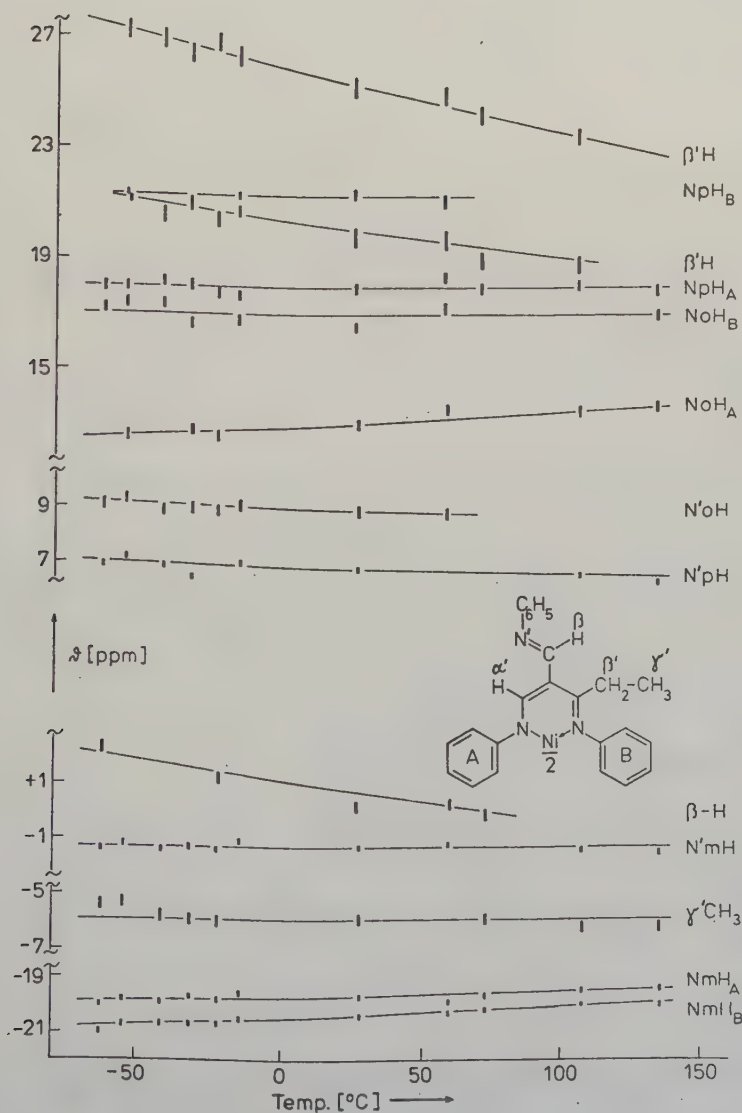
sche Struktur geht aus den Signalintensitäten hervor. Der genannte Substituent ist aus räumlichen Gründen nicht mehr optimal konjugiert mit dem Chelatring. Deswegen fallen die Anilinoverschiebungen der Ringe A in **134** nur noch wenig kleiner als bei den sonstigen Komplexen **52** aus und die N'-Phenylverschiebungen des Ringes C sind im Vergleich zu **133** stark reduziert. Außerdem tritt keine Signalaufspaltung mehr ein (Abbild. 50). Die γ - und δ -Verschiebungen von **134** besitzen die auch beim Pentyl-Derivat **76** zu findenden Normalwerte; im Gegensatz zum Propionyl-Derivat **129** dominiert jetzt also am C^α -Atom nicht mehr positive Spindichte.

Ein im Gemisch vertretenes drittes Isomer (<5%) ist wahrscheinlich dem Nickelkomplex zuzuordnen, dessen Ligandenhälften wie in **133** und **134** strukturiert sind. Eine genauere Analyse scheitert an den minimalen Signalintensitäten (geringe Symmetrie) und wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von **133** und **134**; nur ein α' - und drei Nm-Signale (Tab. 14 im Anhang) sind klar erkennbar.

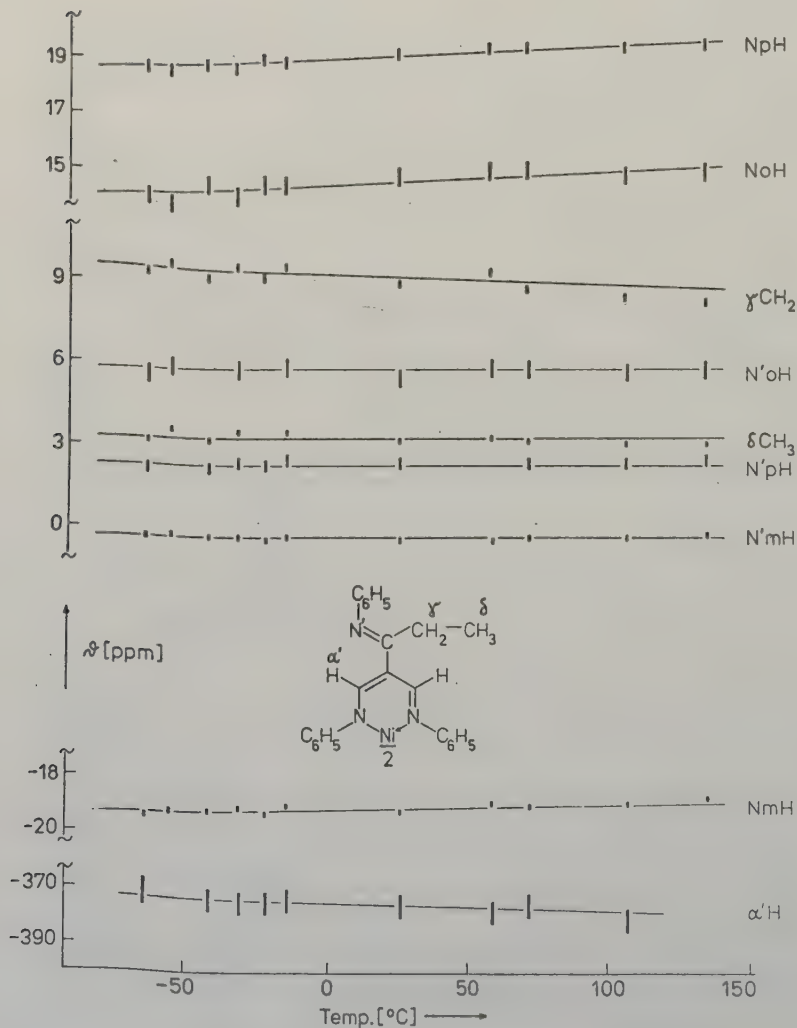
Abbild. 48: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 13c in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 49: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16b in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 50: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 13f in Abhängigkeit von der Temperatur

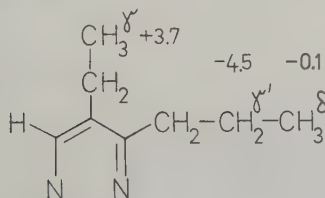


13. Weitreichende Spinübertragungen

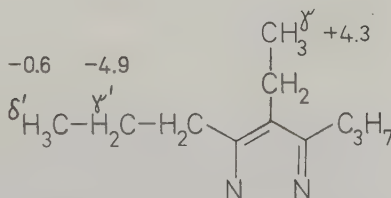
Die Spinfortleitung über Alkylketten und Heteroatome auf Protonen, die mehr als zwei Bindungen vom spintragenden $2p_z$ -Orbital entfernt sind, wurde bisher nicht eingehend besprochen. In diesem Kapitel werden Beispiele solch "weitreichender" Elektronen-Proton-Wechselwirkungen näher untersucht.

13.1 Zuordnung der Verschiebungen

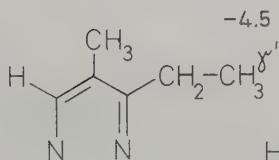
In den folgenden Formelbildern sind die Dianil-Nickelkomplexe vereinfacht nur noch als substituierte 1,5-Diazapentadien-Fragmente dargestellt. Die Verschiebungen von acyclischen, unverzweigten Alkylsubstituenten können ohne Schwierigkeiten anhand der Intensitäten zugeordnet werden: γ -Protonen absorbieren bei ca. +4ppm²⁾ in 135 und 136, γ' -Protonen in 135-139 um -5 ppm; hier spiegelt sich das am C^3 -Atom positive und an den C^2/C^4 -Atomen negative Vorzeichen der π -Spindichten im Chelatring wieder (vgl. Kap. 7.5).



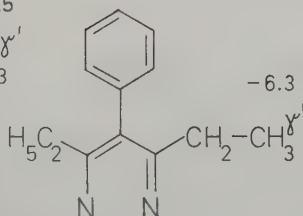
135



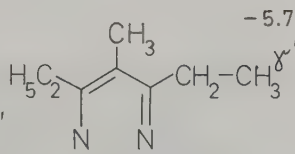
136



137



139



138

Weniger einfach ist die Zuordnung bei Cycloalken-Verschiebungen. Wie beispielsweise 122 (S. 123) und 124 (S. 125) zeigen, sind die γ - und γ' -Signale nicht nur wegen der Chiralität des Nickels

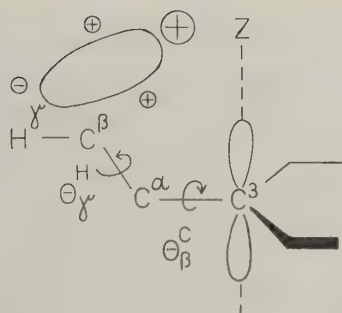
(Kap. 10) aufgespalten, sondern auch wesentlich größer als bei 135-139 oder im Vorzeichen verändert. Die δ - bzw. δ' -Verschiebungen sind in 122 und 124 noch erheblich, im acyclischen Propylrest von 135 und 136 aber sehr gering; dies weist auf konformative Unterschiede hin.

13.2 Zur Theorie der γ - und γ' -Verschiebungen

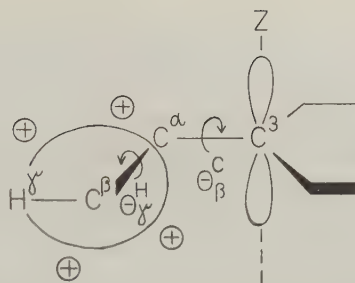
Die Spinübertragung auf γ -Protonen ist in den letzten Jahren häufig Gegenstand theoretischer Berechnungen gewesen: MO-Rechnungen auf der Basis des Extended-Hückel-Verfahrens ^{153,154}) die auch in verfeinerter Form ¹⁵⁵) nur die Delokalisierung berücksichtigen, liefern positive γ -Spindichten (d.h. negative Verschiebungen). Rechnete man nur mit Spinpolarisation ^{156,157}), so ergaben sich zwar negative γ -Spindichten (d.h. positive Verschiebungen), die aber von den experimentellen Werten stark abweichen ¹⁵⁷⁻¹⁶⁰). Mit der Valence-Bond-Methode erhielt man schließlich γ -Spindichten beiderlei Vorzeichens samt ihrer Winkelabhängigkeit ¹⁶¹), doch haben die experimentellen Spindichten gerade umgekehrte Vorzeichen ^{159,160}).

ESR- und NMR-Untersuchungen an Radikalen ^{160,162-166}) zeigten, daß Spindichte auf γ -Protonen, deren $C^{\beta}H^{\gamma}$ -Bindung von der Spinquelle wegzeigt (anti-Stellung in 140), ohne Vorzeichenwechsel übertragen wird, auf syn-ständige γ -Protonen aber mit Vorzeichenwechsel ¹⁶⁷⁻¹⁷¹). Bei rotierenden γ -Protonen überwiegt die Spinfortleitung mit Vorzeichenwechsel ¹⁶⁷⁻¹⁷¹) und ist wie bei unseren Komplexen nicht temperaturabhängig ¹⁷²⁻¹⁷⁴).

Die Wirksamkeit der Spinübertragung ließ sich aus den Beträgen von ESR-Kopplungen ableiten. Diese sind besonders groß, wenn eine W-förmige Anordnung der verknüpfenden Einfachbindungen vom spintragenden π -Orbital zum γ -Proton vorliegt, wie in 140 dargestellt ¹⁷⁵⁻¹⁷⁹). Dabei entspricht Θ_{γ}^H dem Diederwinkel zwischen den Bindungen $C^{\alpha}C^{\beta}$ und $C^{\beta}H^{\gamma}$ (hier 180°); Θ_{β}^C ist der Diederwinkel zwischen der z-Achse des 2p-Orbitals und der $C^{\alpha}C^{\beta}$ -Bindung (hier 0°). Wesentlich kleinere γ -Kopplungen findet man in 141, das wegen $\Theta_{\beta}^C=90^{\circ}$ keinen W-Weg zur Spinfortleitung besitzt. Russell ¹⁸⁰) hat den W-Mechanismus als HOMO-Hyperkonjugation aufgefaßt; seine Interpretation wird durch eine ab-initio-Rechnung mit beschränkter Konfigurationswechsel-



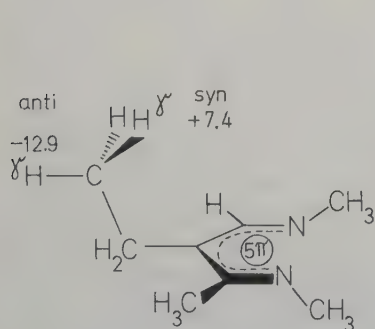
140



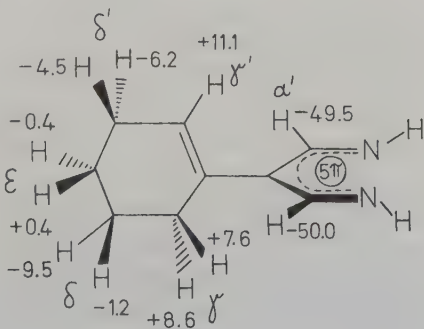
141

wirkung 181) gestützt.

Im Gegensatz zu den ESR-Kopplungskonstanten liefern die reduzierten Verschiebungen meiner Komplexe auch die Vorzeichen der Spindichten. Die Winkelabhängigkeit der Verschiebungsvorzeichen ist in 140 und 141 ($\oplus$, $\ominus$) dargestellt. Sie basiert auf INDO-Berechnungen ¹⁸²⁾, die für fast alle Konformationen positive γ -Verschiebung voraussagen, also negative Spindichten (Spinpolarisation). Nur in einem engen Raumsektor um $\Theta_{\gamma}^H=180^\circ$ und $\Theta_{\beta}^C=0^\circ$ in 140 ist die γ -Verschiebung negativ, wie wir durch eigene Rechnung in 142 bestätigen konnten. Die experimentelle Verifikation findet man im Bicycloocten-Derivat 108 mit -19ppm für das anti-ständige γ -Proton (S. 98).



142 (INDO)



143 (INDO)

Die ausgeprägte Winkelabhängigkeit wirft das Problem auf, unter der Vielzahl möglicher Konformationen bei der INDO-Rechnung eine Auswahl zu treffen und diese Geometrie auch experimentell zu realisieren. Der günstige Fall orthogonaler Phenylsubstituenten (Abschnitt 8.4) ergab gute Übereinstimmung. Den 1-Cyclohexenyl-Substituenten in 170 rechnete ich mit der bekannten Struktur der Halbsesselform ^{136,138}); wie 143 zeigt, stimmen die γ -Verschiebungen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten von +10 und +11ppm (Abbild. 35, S. 105) überein.

Die unterschiedlichen Verschiebungsvorzeichen für die geminalen γ -Protonen am Cycloocten-Substituenten 122 (S. 123) sind nun mit der Winkelabhängigkeit (140) leicht zu deuten: Eines dieser Protonen muß in syn-Stellung (+12ppm), das andere beinahe ganz in anti-Stellung (-1ppm) zum C^3 - π -Orbital stehen, wodurch die vorgeschlagene Konformation 123 gestützt wird.

Im Cyclohepten-Derivat 120 (S. 122) ist die anti-Stellung nicht mehr erreichbar, wie Projektion 121 zeigt (+8 und +0.5ppm), und der 12-Ring 124 (S. 125) ist bereits so flexibel, daß er nur noch eine stark positive γ -Verschiebung (+10ppm) besitzt.

Cyclohexen-Derivate haben eine flache Gestalt (vgl. 119), in der die γ -Protonen ungefähr wie in 141 nahe bei der Knotenebene des π -Systems liegen. Deswegen sind ihre Verschiebungen in 90 (18m, S. 76) und 120 (18b, Abbild. 40, S. 119) stark positiv und kaum aufgespalten.

Im Prinzip gelten die obigen Überlegungen auch für γ' -Verschiebungen. Da die π -Spindichte an der Anknüpfstelle C^2 (oder C^4) negativ und etwa halb so groß wie am C^3 -Atom ist, findet man deutlich negative γ' -Werte beispielsweise in 122, 124 und 135-139. Daß auch hier eine ähnliche Winkelabhängigkeit existiert, zeigen die sehr unterschiedlichen γ' -Verschiebungen des konformativ stärker festgelegten Komplexes 103 (18e, S. 96). Beim Cyclopenten-Substituenten 18a fallen γ - und γ' -Position zusammen und resultieren in fast verschwindender Verschiebung, wie die experimentellen (Abbild. 39, S. 117) und INDO-Werte (117, S. 116) zeigen.

Die negativste Verschiebung beobachtete ich in 78 (18o, S. 70). Hier wird der γ' -Effekt durch Übertragung positiver Spindichte aus dem angeknüpften Phenylrest verstärkt, die ebenfalls nega-

tive Verschiebung hervorruft (Hyperkonjugation).

13.3 Andere weitreichende Verschiebungen

Nach Valence-Bond-Rechnungen ¹⁶¹⁾ sollten δ -Verschiebungen negativ sein, während die Spinpolarisation negative δ -Verschiebungen ^{156,157)} und positive ε -Verschiebungen ¹⁵⁶⁾ bewirkt. Vertrauenswürdiger sind INDO-Rechnungen ^{184,185)}, die zum gleichen Ergebnis führen.

In ESR-Spektren lassen sich die kleinen δ -Kopplungen meist nicht mehr auflösen. Nur in bicyclischen Radikalen beobachtet man aussergewöhnlich große Kopplungsbeträge, wenn die Spindichte über ein planares, W-förmiges Bindungsgerüst von der Spinquelle fortgeleitet wird ^{159,160,180,184,186)}; da die NMR-Verschiebung negativ ist ^{152,160)}, haben diese δ -Spindichten positives Vorzeichen. Auch bei anderen NMR-Untersuchungen wird negative δ -Verschiebung, also Spinübertragung ohne Vorzeichenwechsel gefunden ^{91,162-164,167,169,187)}. Die Verschiebungsbeträge nehmen ebenso wie die ESR-Kopplungen ab, wenn es zu einer Störung dieser W-Anordnung kommt ^{160,162,165,171,184)}. Die ε -Verschiebungen werden sowohl negativ ^{170,171)} als auch positiv ^{152,166)} gefunden.

In meinen Cycloalken-Komplexen 122 und 124 sind die Verschiebungen von δ -, δ' -Protonen und weiter entfernten Wasserstoffatomen stets positiv; sie gleichen denen der frei rotierenden Alkylreste im Pentyl-Derivat 76 (S. 69) und in 83 (17k, S. 72; ε -Verschiebung +1.0ppm). Negative δ -Verschiebung finde ich lediglich für 3-Wasserstoffatome in C^3 -Arylresten (Abbild. 10-12, 15-20; ab S. 58) sowie im 1-Cyclohexenyl-Derivat 17o (Abbild. 35, S. 105); hier ist nämlich die für den W-Mechanismus erforderliche Konformation der $C^{\delta}H^{\delta}$ -Bindung näherungsweise verwirklicht.

Wenngleich also die theoretischen Voraussagen und die ESR-Resultate durch meine Komplexverschiebungen qualitativ bestätigt werden, fällt der quantitative Vergleich doch weniger günstig aus. Nach der INDO-Rechnung 143 müßten die δ -Verschiebungen viel negativer, die ε -Verschiebung praktisch 0 sein. ε -Werte um +2ppm finde ich aber nicht nur bei 17o, sondern auch für die p-Protonen der orthogonalen C^3 -Arylreste (Abbild. 10,11,13,14,16 und 20).

Vielleicht wird in der INDO-Näherung die Spindelokalisierung in

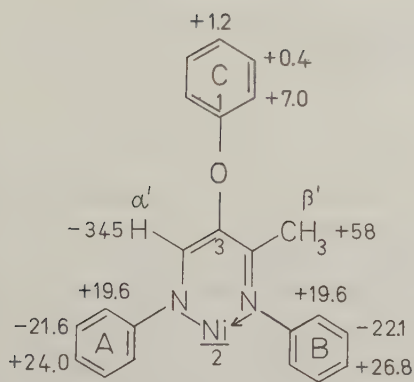
σ -Bindungen ebenso wie in π -Systemen (Abschnitt 8.1) überschätzt; meine positiven Verschiebungen deuten auf dominierende Spinpolarisation hin.

13.4 Elektronenleitfähigkeit nichtkonjugierter Substituenten

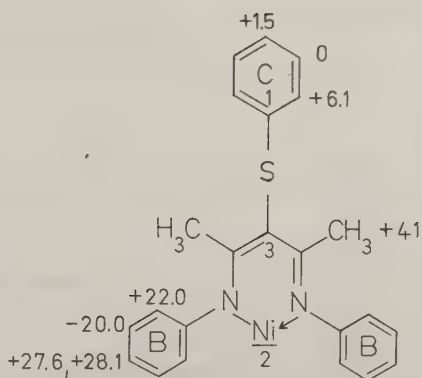
Zur Ermittlung der Elektronenleitfähigkeit nichtkonjugierter Substituenten hat man Metallkomplexe bisher kaum herangezogen. Bei ATI-Komplexen 1 wird die gleichwertige Durchlässigkeit für Sauerstoff und Schwefel vom Stickstoff noch etwas übertroffen ¹⁸⁸⁾. Für heterocyclische Substituenten kam man zu ähnlichen Ergebnissen ⁷¹⁾. Auch nach ESR-Messungen leitet Stickstoff besonders gut ¹⁸⁹⁾.

Nach meinen geschilderten Untersuchungen an orthogonalen Arylresten in 88 (S. 75) und anderen Beispielen (Abschnitt 13.2) vermögen sp^3 - und sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome die σ -Spin-dichte gleichermaßen weiterzuleiten. Die übereinstimmende Methylverschiebung beim p-Ethyl- und p-Methoxy-Derivat (17h, Abbild. 18 bzw. 17i, Abbild. 19) deutet auch gleiche Leitfähigkeit von C- und O-Atomen an, ist aber mit +1.0ppm allzu gering. Eine günstigere Diskussionsbasis bieten das Phenoxy-Derivat 144 (16h, Abbild. 51), dessen Phenylverschiebungen im Ring C denen des analogen Benzyl-Derivats ²⁾ und des Phenylthio-Komplexes 145 (17s, Abbild. 37) sehr ähnlich sind. Somit ist die Durchlässigkeit von C-, O- und S-Atomen fast gleich groß. Beim Übergang zum Phenylsulfoxyl-Derivat 146 (13a, Abbild. 52) und in erhöhtem Maße beim Phenylsulfonyl-Komplex 147 (13b, Abbild. 53) verarmen die Anilinogruppen (Typ A ohne sterische Hinderung) an π -Spindichte. Dies zeigt der Vergleich mit anderen Malondianil-Komplexen 4 ²⁾. Eine erhöhte Leitfähigkeit der SO- bzw. SO₂-Brücke läßt sich aber an den Verschiebungen der Phenylringe C nicht deutlich erkennen.

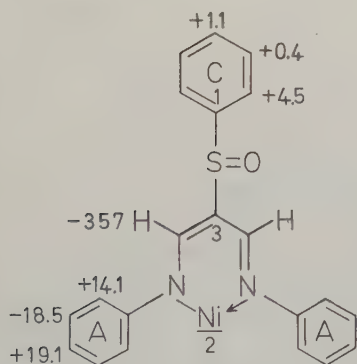
Bei den Verschiebungen der Komplexe 145-147 findet man keine Temperaturabhängigkeit, während das Phenoxy-Derivat 144 infolge asymmetrischer Substitution bei Tieftemperatur Aufspaltungen zeigt. Das magnetische Verhalten ist in allen Fällen normal.



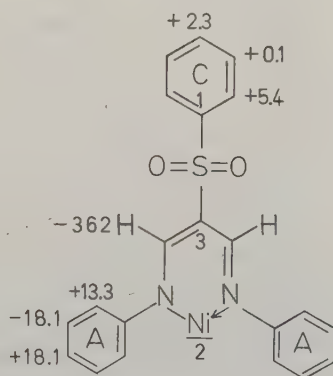
144 (16h)



145 (17s)



146 (13a)



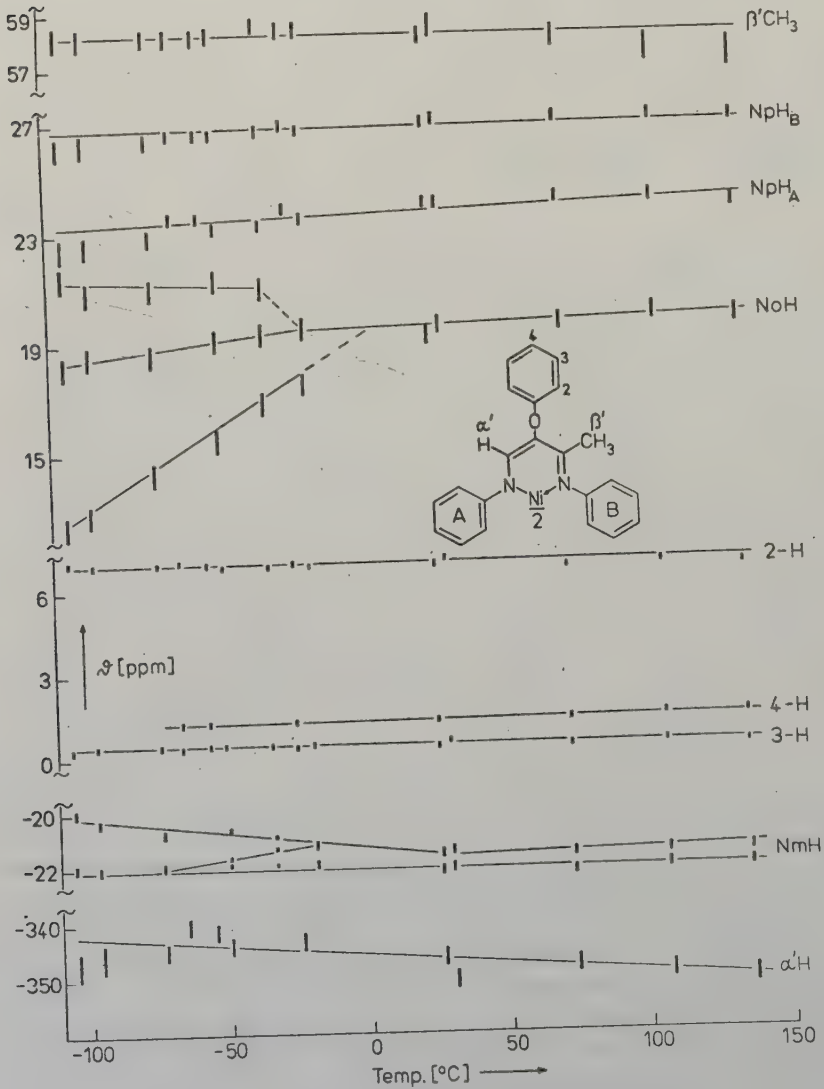
147 (13b)

13.5 Zum Problem der Pseudo-Kontaktverschiebung

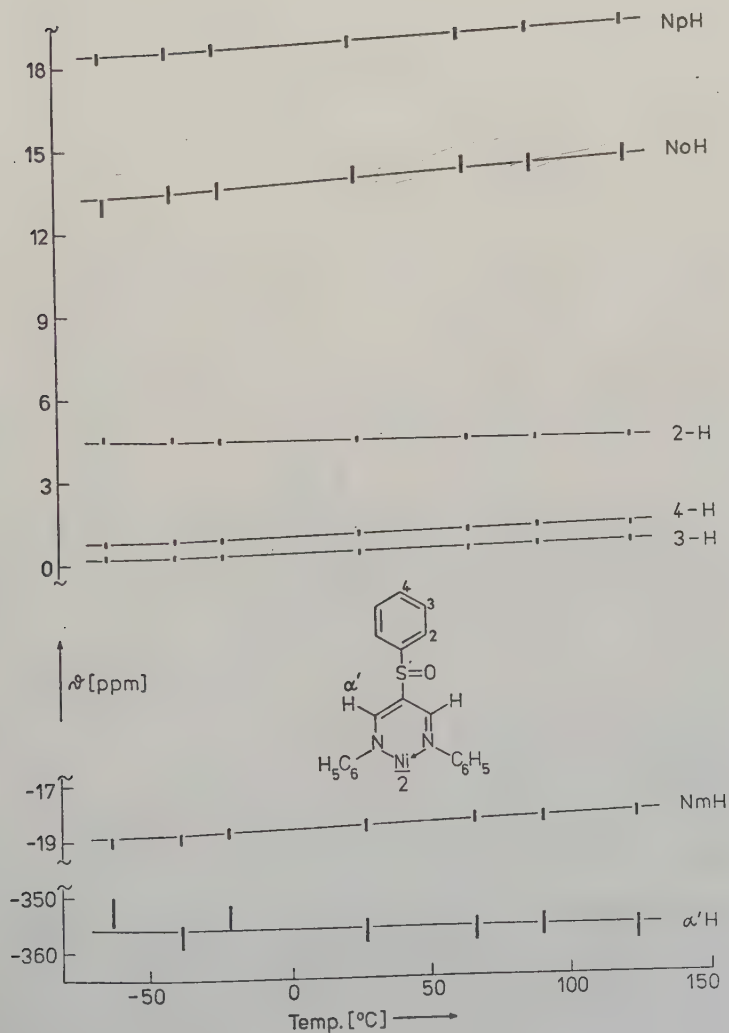
Die mit wachsender Entfernung vom Nickelatom kleiner werdenden Alkylverschiebungen könnten im Prinzip auch auf isotrope Pseudo-Kontaktverschiebung zurückgehen (Abschnitt 6.2).

Um abzuschätzen, wie groß der Beitrag magnetischer Dipolwechselwirkungen zu den gemessenen reduzierten Verschiebungen sein kann, müßte man wissen, ob die magnetische Hauptachse unserer Komplexe wirklich mit der C^3NiC^3 -Achse zusammenfällt. Untersuchungen an den verwandten Metallchelaten 2 legen eine solche Vermutung nahe ⁶⁴). Während der Methylrotation in 148 (16a, 16c) bleiben der Abstand R und der Raumwinkel Ω und deshalb nach

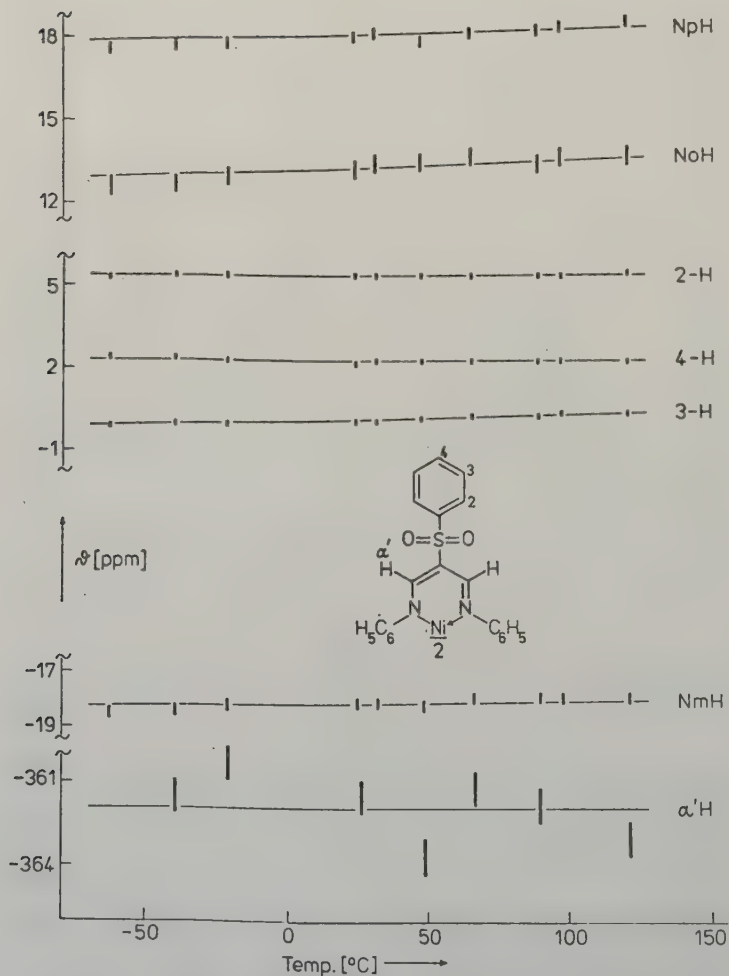
Abbild. 51: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 16h in Abhängigkeit von der Temperatur



Abbild. 52: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 13a in Abhängigkeit von der Temperatur

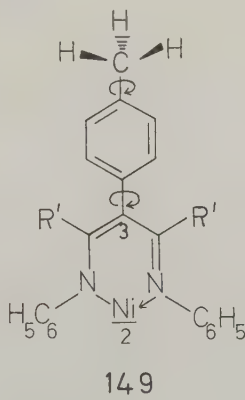
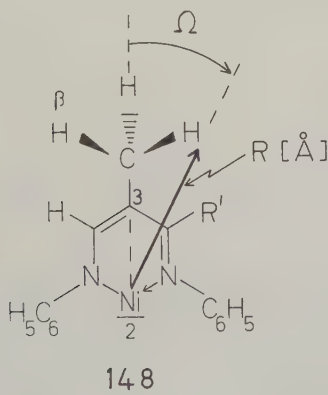


Abbild. 53: Reduzierte Verschiebungen δ des Komplexes 13b in Abhängigkeit von der Temperatur



Gleichung (9) auch die Pseudo-Kontaktverschiebung stets konstant. Folglich kann der empirische, rotationsabhängige Verschiebungsbeitrag $\mathcal{J}_2(\text{BCH}_3) \cdot \langle \cos^2 \theta^\beta \rangle$, der sich nach Gleichung (12) zu -100 ppm berechnet, nicht auf dipolare Wechselwirkung zurückgehen, sondern allenfalls nur der wesentlich kleinere winkelabhängige Beitrag $\mathcal{J}_0 = +15\text{ppm}$.

Auch die winkelabhängigen Verschiebungen der C^3 -Phenylprotonen und ihrer Methylsubstituenten lassen aus dem selben Grund für einen dipolaren Anteil nur wenig Raum. So verändert keine der



in 149 möglichen Rotationen die R - und Ω -Werte der p -Methylgruppe. Da die orthogonale Fixierung des Tolyrestes durch Alkylsubstituenten R' die p -Methylverschiebung von -10ppm ($R'=\text{H}$, Lit. ²⁾) auf -0.4ppm reduziert, muß diese Verschiebungsabnahme dem Kontaktmechanismus entsprechen.

Ein weiteres gutes Beispiel liefern die δ -Verschiebungen in 83 ($o\text{-CH}_3$, S. 73) und im Methylcyclohexen-Komplex 103 (S. 96): Die Methylgruppe ist in 103 nahezu doppelt so weit vom Zentralatom entfernt und ihr Raumwinkel Ω nur halb so groß (ca. 15°) wie in 83. Nach Gleichung (9) sollte ihr dipolarer Verschiebungsanteil deshalb zehnmal größer sein als in 83; die gefundenen Werte liegen aber mit +3.0 und +3.5ppm sehr nahe beisammen.

Auch in der Nähe des Zentralatoms ergaben sich keinerlei Hinweise auf dominante Pseudo-Kontaktverschiebungen. Wenngleich die quantitative Analyse der β^N -Verschiebungen (Abschnitt 7.7) mangels zusätzlichen Vergleichsmaterials noch etwas spekulative Züge trägt, so kam sie doch ohne dipolare Verschiebungsbeiträge

aus und konnte sogar die ungeheuer großen α' -Verschiebungen nahezu perfekt erklären.

14. Zusammenfassung

1. Zur Synthese einer breiten Palette polysubstituierter 1,3-Diimine wurde ein neues Verfahren mit CC-Verknüpfung entwickelt (S. 17-21). Die Grenzen älterer Syntheseverfahren werden aufgezeigt. In Abhängigkeit von den Substituenten beobachtet man drei tautomere Formen (S. 23).
2. Die aus den Diimininen bereiteten Nickelkomplexe (Tab. 1, S. 3-5) sind voll paramagnetisch. Die Zuordnung ihrer ^1H -NMR-Verschiebungen (-400 bis +130ppm) war durch systematische Abwandlung der Substituenten möglich (S. 25-30). Die reduzierten Kontaktverschiebungen δ (S. 38) sind ein Maß der Spindichten und hängen von peripheren Substituenten praktisch nicht ab (Ausnahmen s. Kap. 12).
3. Die mit der INDO-Näherung berechneten β - und β' -NMR-Verschiebungen (S. 49) passen gut zu den experimentellen Daten (S. 50-52, 115-118). Ihre empirische Winkelabhängigkeit dient zur Konformationsanalyse (S. 115-125).
4. Auf die stickstoffgebundenen Substituenten wird vermutlich zusätzliche Spindichte aus der NiN-Bindung übertragen. Ihre quantitative Abschätzung (S. 52-55) erlaubt eine vorher nicht mögliche Erklärung der großen α' -Verschiebung (-400ppm) und der merkwürdigen Winkelabhängigkeit der N-Arylverschiebungen (S. 80-84). Die Signalkoaleszenzen der N-Arylreste ermöglichen die Bestimmung ihrer Rotationsbarrieren (S. 109).
5. Weitreichende Spinübertragungen stimmen mit dem INDO-Modell ebenfalls häufig überein (S. 139-143) und sind bei der Konformationsanalyse hilfreich (S. 125, 142). Brücken mit C-Atomen (sp^3 und sp^2) oder Heteroatomen (N, O, S, SO, SO_2) zeigen vergleichbare Leitfähigkeit für Spindichten.
6. Defekte der INDO-Wellenfunktionen treten beim Vergleich mit aromatischen Verschiebungen besonders deutlich hervor (S. 56-76), deren empirische Winkelabhängigkeit experimentell gesichert wird.

7. Die Konfiguration des Nickel-Tetraeders ist im Sinne der NMR-Zeitskala stabil, wie Beispiele mit zentraler und axialer Chiralität (S. 97-107) sowie mit zusätzlicher Chiralität der Liganden zeigen (S. 89-96). Zur Konfigurationsumkehr in 1,3-Dianil-Nickelkomplexen sind mindestens $23\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ erforderlich; zum Inversionsmechanismus ergeben sich einige Hinweise (S. 112-114).
8. Bei Substituenten mit CO- und CN-Doppelbindungen wurden Rotationsschwellen gemessen (S. 128-134) und ein Fall von Chelatisomerie aufgespürt (S. 134-138).

15. Experimenteller Teil

15.1 Physikalische Meßgeräte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem geeichten Thermometer (Schmelzkörper der Fa. E. Merck) gemessen, bei zersetzlichen Substanzen außerdem in zugeschmolzenen Proberöhrchen. Zur Bestimmung der Molmassen in Aceton oder Benzol (+37°) diente das Dampfdruckosmometer Mechrolab 301A.

Die Infrarotspektren (IR) wurden mit dem Gitterspektrographen Modell 125 der Fa. Perkin-Elmer, einige auch mit dem Prismengerät IR III der Fa. Leitz aufgenommen.

Die Messung der Elektronenspektren (UV/VIS) erfolgte mit den selbstregistrierenden Spektralphotometern PRQ 20 und DMR 10 sowie mit dem UV-Gerät PMQ II, alle von der Fa. C. Zeiss.

Für die ^1H -Kernresonanzspektren dienten Spektrometer der Fa. Varian vom Typ A-60, A-60A und HA-60-IL mit einer Senderfrequenz von 60 MHz bei einer Magnetfeldstärke von 14100 Gauß. In wenigen Fällen waren 100 MHz-Spektren von Vorteil; hierfür wurde ein Spektrometer HA-100 der Fa. Varian verwendet. Das HA-60-Gerät war außerdem mit dem Kleinrechner 620i gekoppelt, der die Registrierung von Resonanzen über einen Bereich von ca. 150 ppm ohne den sonst zeitraubenden Wechsel des Aufnahmebereichs steuern kann. Zur lösungsinternen Stabilisierung (HA-Technik) wurde entsprechend dem jeweiligen Problem das Protonensignal von 1,1,2,2-Tetrachlorethan oder Tetramethylsilan verwendet; manchmal waren die Resonanzlinien von Methylenchlorid, Benzol, Aceton oder Mesitylen noch vorteilhafter. Störende Phasenverschiebungen, die im Frequenzsweep-Verfahren bei großen chem. Verschiebungen auftreten, konnten durch Verwendung eines externen Oszillators mit 6000 Hz anstelle des eingebauten 2500 Hz-Oszillators wesentlich reduziert werden. Die verbleibenden Änderungen des Phasenwinkels ließen sich dann bequem korrigieren. Das Gerät HA-60-IL konnte bei der Messung großer Verschiebungen auch ohne interne Stabilisierung betrieben werden (HR-Technik), weil das Magnetfeld genügend konstant blieb und die Eichung der Spektren hinreichend genau war. Zur Kalibrierung wurden 2500 Hz- oder 5000 Hz-Seitenbanden benutzt, deren Abstand innerhalb des Meßbereiches stets so groß wie möglich gewählt wurde. Es stellte sich heraus, daß bei chem.

Verschiebungen über 10ppm die gleiche Meßgenauigkeit wie mit der HA-Technik erreicht wird. Dieses Aufnahmeverfahren war besonders bei der Suche und Lokalisierung von Signalen mit ungewöhnlich großer chem. Verschiebung und Linienbreite unerlässlich, da es die hierfür notwendige Erhöhung der Senderleistung zuläßt, ohne daß es zu einer Sättigung kommt. So war es beispielsweise möglich, die bis zu 400ppm feldabwärts verschobenen α' -Protonen mit rund 20ppm Breite mit diesem Verfahren noch zufriedenstellend zu registrieren.

Die Temperaturmessung vor und nach den NMR-Aufnahmen geschah mit einem unmagnetischen Chromel-Alumel-Thermoelement der Fa. Philips. Die Lötstelle des Thermoelements wurde dabei bis auf Höhe der Empfängerspule in ein Röhrchen mit Lösungsmittel eingetaucht. Da unter diesen Umständen die sonst bei den NMR-Aufnahmen benutzte Druckkappe nicht verwendet werden konnte, hielt ein genügend schweres Teflengewicht das Röhrchen gegen den Druck des Heizgases in der Sonde ¹⁹⁰). Die Temperatur schwankte im Zeitraum der Messung um höchstens $\pm 1^\circ$; Kontrollmessungen des Abstandes der CH- und OH-Signale von Methanol bzw. Glykol (Eichkurven der Fa. Varian) ergaben stets Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 1^\circ$.

15.2 Auswertung der Kernresonanzspektren

Alle Verschiebungen diamagnetischer Verbindungen werden als δ -Werte in ppm angegeben. Sie haben ausgehend vom TMS in Richtung abnehmender Feldstärke positives Vorzeichen. Im Gegensatz dazu gehören positive reduzierte Verschiebungen $\mathcal{J}_i$ der paramagnetischen Komplexe zu Resonanzen, die bei höherem Feld als das entsprechende Proton des Liganden oder Zinkkomplexes absorbieren. Alle zur Berechnung von $\mathcal{J}_i$ nach Gl. (10) erforderlichen Daten sind in den Tabellen des experimentellen Teils enthalten: Man subtrahiert die in Hz gemessenen Verschiebungen des Komplexes von denen der entsprechenden Protonen in Liganden, multipliziert mit der Meßtemperatur in $^\circ\text{K}$ und dividiert durch die Bezugstemperatur 298 K und durch 60MHz. Die wenigen 100MHz-Spektren sind nicht eigens erwähnt, da die reduzierten Verschiebungen erwartungsgemäß mit denen bei 60MHz übereinstimmen.

15.3 Messung des magnetischen Dipolmoments μ_{eff}

Nach Evans ⁴⁷⁾ mißt man bei einer paramagnetischen Verbindung bekannter Konzentration den Frequenzunterschied zwischen den Resonanzsignalen der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels (z.B. 1,2-Dideutero-1,1,2,2-tetrachlorethan) und des undeuterierten Solvens. Letzteres befindet sich in einer zugeschmolzenen Kapillare im gleichen Proberöhrchen. Man berechnet daraus die magnetische Suszeptibilität χ , korrigiert sie um die bekannte diamagnetische Suszeptibilität des Lösungsmittels ($\chi_d = -0.535 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ für 1,1,2,2-Tetrachlorethan) und ermittelt daraus für die entsprechende Meßtemperatur das effektive magnetische Dipolmoment μ_{eff} . Der Durchschnittswert aller untersuchten paramagnetischen Nickelkomplexe betrug $\mu_{\text{eff}} = 3.20 \pm 0.2 \text{ B.M.}$. Größere Abweichungen wurden nur bei unvollständig gelösten Komplexen oder bei deren Zersetzung beobachtet.

15.4 Reinigung und Trocknung häufig verwendeter Lösungsmittel

Essigester, Ether, Tetrahydrofuran (Vortrocknung über Kaliumhydroxid), Benzol, Toluol, Xylol und Hexan liefen über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I). Ether, Tetrahydrofuran, Benzol und Hexan wurden anschließend aus einer Umlaufapparatur mit Stickstoffatmosphäre von der intensiv gefärbten Radikallösung aus Benzophenon und Natrium abdestilliert.

Die Phthalestermethode lieferte absol. Ethanol.

Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden über Phosphorpentoxid, Diisopropylamin und Triethylamin über Kaliumhydroxid destilliert. Die Herstellung aller anderen absol. Lösungsmittel geschah nach Vorschriften von Bunge ¹⁹¹⁾ und Weissberger ¹⁹²⁾.

15.5 Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß

Nachgereinigter Stickstoff ließ sich durch Absorptionstürme mit Blaugel sowie Phosphorpentoxid auf Kieselgel von den letzten Feuchtigkeitsspuren befreien. Letzte Sauerstoffreste entfernte bei Bedarf ein BTS-Katalysator (BASf) bei 150° . Die eingesetzten Glasgeräte wurden stets ausgeheizt und unter Stickstoffatmosphäre abgekühlt.

15.6 Allgemeine Versuchsbeschreibungen

15.6.1 1-Aryl-2-propanone 24 (Schema 1)

a) Verfahren A₁ aus Arylessigsäuren 22

100mmol Arylessigsäure 22, 10.7g (130mmol) wasserfreies Natriumacetat und 102g (1mol) Essigsäureanhydrid hält man 3d unter Rückfluß. Das Reaktionsgemisch wird auf ca. 100g Eis gegossen, mit 30-proz. Natronlauge auf pH~10 eingestellt und dreimal mit Methylenchlorid extrahiert. Den Eindampfrückstand der org. Phase und 200ml konz. Salzsäure erhitzt man dann auf 100°, bis kein CO₂ mehr entweicht (nach ca. 1h). Das entstandene 1-Aryl-2-propanon 24 wird in Ether aufgenommen und durch Ausschütteln mit 1N Natronlauge, NaHCO₃-Lösung und Wasser gereinigt.

b) Verfahren A₂ aus Arylessigsäuren 22

Bei sterisch hindernden Arylresten bewährt sich die Umsetzung des Arylessigsäure-chlorids mit dem leicht erhältlichen Ethoxymagnesio-malonester ¹⁹³⁾. Zu dessen Lösung (ca. 2M in Benzol) tropft man unterhalb 30° langsam die äquimolare Menge Säurechlorid in Benzol, erwärmt 30min auf 60° und versetzt mit eiskalter verd. Schwefelsäure. Nach Abtrennen des Benzols und nochmaliger Extraktion wird eingedampft und der Rückstand mit Eisessig, Wasser und konz. Schwefelsäure (8:5:1) ¹⁹⁴⁾ solange erhitzt, bis die bei 110° einsetzende Decarboxylierung beendet ist. Das Keton 24 wird aus der Neutralphase wie unter a) isoliert.

c) Verfahren B aus Arylbromiden ⁴⁾

Zu 5.35g (220mat) Magnesiumspänen in 50ml absol. Ether wird unter Rühren eine Lösung von 200mmol Arylbromid und 0.90g (8mmol) Ethylbromid in 20ml absol. Ether getropft und 1h gekocht. Die Lösung wird durch Glaswolle filtriert und bei 0° unter kräftigem Rühren mit 18.8g (208mmol) Chloraceton in 20ml absol. Ether versetzt. Nach weiteren 30min Rühren bei Raumtemp. und 1h Rückflußkochen wird das Solvens abgezogen und der Rückstand 2h auf 130-140° erhitzt. Nach Zugabe von 50ml Wasser neutralisiert man den schwarzen Kolbeninhalt mit konz. Salzsäure, macht mit 1N Natronlauge wieder schwach alkalisch (pH~10) und ethert aus. Die org. Phase wird mit NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet

und eingedampft.

15.6.2 N-Phenyl-azomethine 25 (Schema 2)

a) Verfahren C aus Ketonen 24

100mmol Keton 24, 9.8g (105mmol) frisch dest. Anilin und 20mg wasserfreies Zinkchlorid werden in 100ml absol. Benzol, Toluol oder Xylol 5-15h am Wasserabscheider gekocht. Die orangegelbe Reaktionslösung wird filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und unter Luftausschluß i. Hochvak. destilliert.

b) Verfahren D über Acetale 26 ⁷⁾

100mmol Keton 24, 16.3g (110mmol) Orthoameisensäuretriethylester und 4Tr. konz. Schwefelsäure in 13.8g (300mmol) absol. Ethanol werden 30min unter Rückfluß gekocht und über Nacht stehengelassen. Nach Zugabe von Natriumethylatlösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion wird eingengt und das Acetal 26 durch Destillation vom Rückstand entfernt.

26 und äquimolare Mengen frisch dest. Anilin werden mit Zinkchlorid als Katalysator an einer kurzen Kolonne langsam aufgeheizt, bis die letzten Reste Ethanol bei 180° Reaktionstemp. abdestillieren. Der Rückstand liefert das Azomethin 25 durch Vakuumdestillation unter Stickstoffatmosphäre.

c) Verfahren E über α -Anilino-nitrile 27 ^{8,9)}

Zu 30mmol Keton 24 oder Diethyl-acetal 26 in 30ml dest. Eisessig gibt man unter Rühren 3.3g (35mmol) dest. Anilin und anschließend 2.2g (45mmol) fein pulverisiertes Natriumcyanid. Fällt das gewünschte α -Anilino-nitril 27 nach 1-4h Rühren kristallin aus, so wird es abgesaugt und mit viel Wasser, danach mit Cyclohexan ausgewaschen. Tritt keine Kristallisation ein, so verdünnt man mit viel Wasser und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die org. Phase wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser von den letzten Säurespuren befreit, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das zunächst ölige Anilino-nitril 27 kristallisiert dann meist aus Cyclohexan nach beharrlichem Kratzen. Die Lösung von 920mg (40mat) Natrium in 50ml absol. Ethanol

nol wird mit 30mmol Anilino-nitril 27 versetzt und 1h bei 60° gerührt. Nach dem Erkalten gießt man auf 50g Eiswasser, extrahiert umgehend mit Methylenchlorid, wäscht einmal kurz mit Eiswasser, trocknet über $MgSO_4$ und dampft ein. Die überwiegend öligen Azomethine 25 bleiben oft in analytischer Reinheit zurück.

15.6.3 1,3-Diimine

a) Verfahren F aus 1,3-Diketonen (Schema 4) 14)

Die ethanolische Lösung von 30mmol 1,3-Diketon 31 und 30 mmol prim. Amin wird 10-20min gerührt, wobei sich das β -Oxo-enamin 5 bildet. Setzt man dabei die wäßrige Lösung eines gasförmigen Amins ein, so wird nach Reaktionsbeendigung eingedampft und wieder mit Ethanol aufgenommen. Nach 1-2stgd. Erhitzen mit 30mmol Amin-hydrochlorid fällt beim Erkalten das 10-Hydrochlorid aus. Man saugt ab und setzt mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid die Base frei. Ether eignet sich nicht als Solvens, da er eine Benetzung des Salzes und damit dessen Neutralisation verhindert.

Variante: 15,16)

Zu 0.30mol β -Oxo-enamin 5 in 150ml absol. Methylenchlorid werden 57.0g (0.30mol) Triethyloxonium-tetrafluorborat in 150ml absol. Methylenchlorid getropft und noch 30min gerührt. Dann kommen unter Stickstoffatmosphäre 0.30mol prim. Amin (bei gasförmigen Aminen jedoch bis zu 100% Überschuß) hinzu und die Reaktionslösung wird über Nacht stehengelassen.

Aus dem ausgefallenen 10-Hydrogen-tetrafluorborat entsteht mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid das Diimin 10.

b) Verfahren G aus Azomethinen 40 (Schema 5)

Zu 50mmol Azomethin 40 in 40ml absol. Ether tropft man langsam und unter kräftigem Rühren 50mmol einer etherischen Methyllithiumlösung und verfolgt bzw. mißt die auftretende Methanentwicklung bei der Bildung des Azomethin-Anions 41 (Blasenzähler oder Gasbürette).

Variante 1:

Setzt die Gasentwicklung nicht sofort ein, so müssen 10mmol N,N-Diisopropylamin zugesetzt werden. In diesem Fall tropft man die Methyllithiumlösung so langsam zu, daß stets genügend

des durch die Metallierungsreaktion $40 \rightarrow 41$ zurückgebildeten Diisopropylamins für die Umsetzung mit weiterem Methyl-lithium bereitsteht.

Variante 2:

Erfolgt die Anionenbildung 41 nicht viel rascher als die Addition von Methyl-lithium an die CN-Doppelbindung, so tropft man zu 50mmol N,N-Diisopropylamin in 40ml absol. Ether zunächst 50mmol einer etherischen Methyl-lithiumlösung, danach 50mmol 40 in 20ml absol. Ether und rührt 0.5 bis 2h. Anschließend gibt man 52mmol Imidsäure-Derivat 39 in 30ml Ether zu und erhitzt 40-80h unter Stickstoff zum Rückfluß.

Weil zur vollständigen Umsetzung zwei Moläquivalente Methyl-lithium nötig sind, da gebildetes Diimin als CH-Säure 44 das Azomethin-Anion 41 wieder protoniert, tropft man nach einem Viertel und der Hälfte der angegebenen Reaktionszeit so lange weiteres Methyl-lithium zu, bis die erneute Methanentwicklung endet. Zur Aufarbeitung wird vorsichtig Eiswasser zugegeben, die Etherphase dreimal mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nicht umgesetzte Reaktionskomponenten werden nötigenfalls i. Hochvak. (10^{-3} - 10^{-4} Torr) abdestilliert.

Gelingt die Reinigung des Diimins 10 nicht durch Umlösen oder Destillation, so wird es in Ethanol oder 1-Propanol aufgenommen und bei 0° mit 70-proz. Perchlorsäure in das meist kristalline 10-Hydrogenperchlorat übergeführt, aus dem man die freie Base wiederum durch Schütteln mit Methyl-enchlorid und verd. Natronlauge erhält.

- c) Verfahren H aus 1-Chlor-2-formyl-alkenen 49 (Schema 7) ³³⁾
Zu 86ml (1.0mol) dest. Phosphoroxychlorid werden bei 0° und unter heftigem Rühren 95ml (1.4mol) absol. N,N-Dimethylformamid getropft. Nach weiteren 30min Rühren bei 0° kommen 0.25mol Keton 24 in 10ml absol. N,N-Dimethylformamid tropfenweise hinzu. Man rührt über Nacht ohne Kühlung weiter und gießt dann in ca. 350g Eiswasser. Nach dem Auftauen wird mit Methyl-enchlorid extrahiert, die org. Phase mit $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Vom 1-Chlor-2-formyl-alken 49, das man durch Vakuumdestillation unter Stickstoffatmosphäre isoliert, wer-

den sofort 100mmol in 30ml absol. Benzol/Ethanol (1:1) gelöst und bei 0° tropfenweise mit 200mmol Amin in 30ml absol. Ethanol versetzt. Fällt nach 2tägigem Stehen das Hydrochlorid 50 (X=Cl) nicht aus, so wird i. Vak. eingengt, das Diimin 9 mit Methylenchlorid und verd. Natronlauge freigesetzt und nötigenfalls über das Perchlorat gereinigt.

15.6.4 Nickelkomplexe 13 bis 18

a) Verfahren I in Ethanol

Man gibt 12-15mat Lithium oder Natrium bzw. eine äquivalente Menge etherische Methyllithiumlösung zu 10ml absol. Ethanol und tropft 10mmol ethanolische Diiminlösung 10 dazu. Wird ein Salz des Diimins eingesetzt, so verdoppelt sich die benötigte Ethylatmenge entsprechend. Die Reaktionslösung wird auf 50-60° erwärmt, mit einer heiß filtrierten Lösung von 15mmol entwässertem Nickelacetat (über P₂O₅ getrocknet) in 20ml absol. Ethanol versetzt und 3-14h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Komplex - sofern er als Bodenkörper anfällt - abgesaugt und meist aus Essigester/Ethanol umkristallisiert. Ansonsten zieht man das Solvens am Rotationsverdampfer ab, extrahiert mit absol. Benzol und bringt den Komplex durch Anreiben mit Ethanol zur Kristallisation. Variante:

Der Bodenkörper wird auf einer Nutsche gesammelt und mit Wasser alkoholfrei gewaschen. Da der Komplex jetzt nicht mehr von Wasser benetzt wird, können die enthaltenen basischen Nickelsalze mit ca. 2-proz. Essigsäure herausgelöst werden. Anschließend wird zuerst mit Wasser und dann mit Ethanol nachgewaschen und umkristallisiert.

b) Verfahren J in Ethanol

Abweichend vom obigen Verfahren verwendet man wasserfreies Bis(tetraethylammonium)-tetrabromo-nickelat(II) als Nickelsalz und rührt nur 15min bei Raumtemperatur. In besonders hartnäckigen Fällen ist es auch von Vorteil, als Base Kalium-tert-butylat einzusetzen und auf 50-60° zu erwärmen. Die Aufarbeitung geschieht analog zu Verfahren K.

c) Verfahren K in aprotischem Solvens

Zur Lösung von 3mmol Diimin 10 oder zur Suspension des

10-Hydrogenperchlorats in 30ml absol. Tetrahydrofuran tropft man 3mmol (beim Salz 6mmol) einer etherischen Methylithiumlösung (Kontrolle der Methanentwicklung) und fügt 1.15g (1.8mmol) Bis(tetraethylammonium)-tetrabromonickelat (II) hinzu. Nach 12-16h (in Extremfällen bis zu 85h) Rückflußkochen unter Stickstoffatmosphäre wird das Solvens abgezogen und der Komplex je nach Löslichkeit mit absol. Hexan, Benzol oder Essigester heiß oder kalt extrahiert. Beim Umkristallisieren bewährt sich Essigester oder Hexan; nötigenfalls fällt man aus diesen Lösungen mit absol. Ethanol.

15.7 Darstellung der verwendeten Imidsäure-Derivate 39
(Schema 5)

a) N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a

Dest. Anilin und 2.5 bis 3 Moläquivalente Ortho-ameisensäure-triethylester werden langsam auf 110-120° erhitzt, bis kein Ethanol mehr übergeht. Durch fraktionierte Destillation i. Vak. erhält man 78% Imidester als farblose Flüssigkeit; Sdp. 86-87°/10Torr (Lit. ¹⁹⁵⁾ 87-88°/10Torr). IR (Film): CH 3075, 3050, 3025, 3016, 2976, 2930, 2893, 2863, 2822; CN 1642 (breit); starke Banden bei 1593, 1486, 1473, 1447, 1388, 1299, 1280, 1254, 1185 (breit), 1168, 1022, 1009, 758 und 690cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.30 mit J=7Hz, CH₂ q 4.27 mit J=7Hz, arom. m 6.87 und 7.13, Iminomethyl-H 7.58.

b) N-Phenyl-acetimidsäure-ethylester 39b

Die Methylierung von Acetanilid mit Dimethylsulfat ¹⁹⁶⁾ bewährt sich nicht. Man destilliert daher von der äquimolaren Menge Ortho-essigsäure-triethylester und Anilin über eine kurze Vigreux-Kolonne das entstehende Ethanol ab und erhält 39b zu 86% als farbloses Öl; Sdp. 94-95°/13Torr (Lit. ¹⁹⁷⁾ 94.5°/12.5Torr). IR (Film): CH 3075, 3055, 3030, 3019, 2976, 2940, 2928, 2895, 2865, CN 1670 (breit), starke Banden bei 1594, 1486, 1446, 1390, 1371, 1282, 1260, 1243 und 1233 alle breit; 1053, 947, 790, 746 und 696cm⁻¹. ¹H-NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.28 mit J=7Hz, CH₃ s 1.75, CH₂ q 4.19 mit J=7Hz, arom. m 6.64 und 7.09.

c) N-Phenyl-propionimidsäure-ethylester 39c

Die Darstellung erfolgt analog zu 39b aus Ortho-propion-säure-triethylester und Ethanol; Ausbeute 65% farbloses Öl; Sdp. $101^{\circ}/11\text{Torr}$ (Lit. ¹⁹⁷) $104-105^{\circ}/12.5\text{Torr}$).

IR (Film): CH 3075, 3059, 3020, 2975, 2937, 2895, 2875, CN 1665 (breit); starke Banden bei 1597, 1484, 1463, 1377, 1362, 1322, 1298, 1227, 1083, 1070, 1031, 1023, 776, 743 und 697cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t $\delta 1.05$ und CH_3 t 1.30 , beide $J=7\text{Hz}$, CH_2 q 2.12 und O-CH_2 q 4.18 , beide $J=7\text{Hz}$, arom. m 6.60 und 7.05 .

Die Imidsäureester 39a-c weisen einen charakteristischen Geruch nach Geranienöl auf.

d) N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d

Pivalinsäureanilid und Thionylchlorid (Molverhältnis 1:1.5) werden bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Vakuumdestillation unter Stickstoffatmosphäre liefert das Imidsäurechlorid zu 68% als hellgelbe Flüssigkeit; Sdp. $110-112^{\circ}/12\text{Torr}$ (Lit. ¹⁹⁸) $112^{\circ}/13\text{Torr}$ aus Anilid und PCl_5 in Benzol. IR (Film): CH 3070, 2970, 2910, 2875; CN 1680 (breit); starke Banden bei 1585, 1475, 1452, 1358, 1252, 1199, 1172, 1162, 1033, 1022, 1010, 945 und 832 breit; 791, 762 und 695cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ s $\delta 1.32$, arom. m 6.75 und 7.17 .

e) N-Methyl-acetimidsäure-methylester 39e

N-Methyl-acetamid und äquimolare Mengen Dimethylsulfat erhitzt man 3h auf 80° . Nicht umgesetztes Dimethylsulfat wird durch Zugabe von Ether entfernt; den Rückstand überschichtet man mit Ether und rührt 3h bei 0° mit 30-proz. Sodalösung ¹⁹⁹). Aus der Etherphase, die mit K_2CO_3 getrocknet wurde, destilliert 39e über eine 20cm hohe Vigreux-Kolonnen; Ausbeute 13% farblose Flüssigkeit, Sdp. 78° (Lit. ²⁰⁰) $78-79^{\circ}/760\text{Torr}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): C-CH_3 s $\delta 1.77$, N-CH_3 s 2.92 , O-CH_3 s 3.50 .

f) N-Phenyl-butyrimidsäure-ethylester 39 ($\text{R}^3=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$)

Nach Literaturangaben ²⁰¹) bereitet man aus Butyronitril, Ethanol und Chlorwasserstoff das Butyrimidsäureester-hydrochlorid und überführt dieses mit zehnfachem Überschuß Ethanol in den Ortho-buttersäure-triethylester. Als Nebenprodukt

entsteht wenig Buttersäureamid mit Schmp. 114.5° . Der Orthoester und Anilin (Molverh. 1.1:1) werden mit katalytischen Mengen Zinkchlorid so lange auf $110-120^{\circ}$ erhitzt, bis alles Ethanol über eine kurze Vigreux-Kolonne abdestilliert ist. Nach dem Filtrieren wird das farblose Öl des obigen Imidsäureesters 39 zweimal fraktioniert; Ausbeute 85% bezogen auf Orthoester, Sdp. $114-115^{\circ}/11\text{Torr}$.

IR (Film): CH 3075, 3055, 3025, 2962, 2930, 2898, 2872, CN 1662; starke Banden bei 1596, 1487, 1363, 1308, 1290, 1287, 1230, 1211, 1096, 1050, 1041, 1022, 769, 751, 733 und 695cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 erste Schulter bei 282nm ($\log \epsilon 3.30$), in Dioxan bei 280nm ($\log \epsilon 3.20$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t $\delta 0.83$ und CH_3 t 1.30 , beide $J=7\text{Hz}$, CH_2 sext. 1.53 , CH_2 t 2.12 und O-CH_2 q 4.21 , beide $J=7\text{Hz}$, arom. m 6.65 und 7.09 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ (191.3)	Ber.	C 75.35	H 8.96	N 7.32
	Gef.	C 75.15	H 8.89	N 7.54

g) N-(3,5-Dimethylphenyl)-acetimidsäure-ethylester 39 ($\text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^4 = 3,5\text{-Dimethylphenyl}$, $\text{X} = \text{OC}_2\text{H}_5$)

Der in der Literatur noch nicht beschriebene Imidester wird aus Ortho-essigsäure-triethylester und 3,5-Dimethylanilin (Molverhältnis 1.1:1.0) bereitet. Freigesetztes Ethanol destilliert man über eine kurze Vigreux-Kolonne, der Rückstand liefert 82% farbloses Produkt mit Sdp. $116^{\circ}/10\text{Torr}$.

IR (Film): CH 3022, 2975, 2940, 2925, 2912, 2860; CN 1672 (breit); starke Absorptionen bei 1600, 1592, 1478, 1457, 1442, 1389, 1370, 1270, 1260 (breit), 1167, 1093, 1057, 894, 842, 829 und 679cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): Erste Schultern bei 283nm ($\log \epsilon 3.09$) und 274nm (3.26).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t $\delta 1.28$ mit $J=7\text{Hz}$, CH_3 s 1.75 , m CH_3 s 2.22 , CH_2 q 4.17 mit $J=7\text{Hz}$, arom. s 6.27 und s 6.53 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ (191.3)	Ber.	C 75.35	H 8.96	N 7.32
	Gef.	C 75.25	H 8.93	N 7.34

- h) N-Phenyl-acetimidsäure-chlorid 39 ($R^3=CH_3$, $R^4=C_6H_5$, $X=Cl$)
Das Produkt erhält man nach Literaturvorschrift ²⁰²⁾ aus Acetanilid und Phosphorpentachlorid. An der Luft hydrolysiert es spontan zu Acetanilid.
¹H-NMR ($CDCl_3$): CH_3 s δ 2.43, arom. m zentriert um 6.90 und 7.23 (Lit. ²⁰³⁾ s δ 2.53 und m 7.15 in $CDCl_3$).
- i) N-Phenyl-benzimidsäure-chlorid 39 ($R^3=R^4=C_6H_5$, $X=Cl$)
Das Imidsäurechlorid bildet sich nach Literaturvorschrift ²⁰⁴⁾ aus Benzanilid und Thionylchlorid in farblosen Kristallen; Ausbeute 82%, Sdp. 109-111°/0.22Torr, Schmp. 40-40.5° (Lit. ²⁰³⁾ Sdp. 138-140°/1Torr, Lit. ^{203,204)} Schmp. 40°).
IR (KBr): CH 3054; CN 1655; starke Banden bei 1601, 1580, 1536, 1490, 1448, 1439, 1323, 1260, 748, 714 und $689cm^{-1}$.
¹H-NMR ($CDCl_3$): Arom. m zentriert um δ 7.23 und 8.11.

15.8 Darstellung wichtiger Reaktionskomponenten

- a) Etherische Methylolithiumlösung
In den Reaktionskolben mit klein geschnittenen Brocken Lithium in absol. Ether läßt man einen geringen Überschuß (ca. 5%) Methylbromid so langsam kondensieren, daß der Ether an einem aufgesetzten Trockeneiskühler abtropft. Die Methylolithiumlösung wird nach weiteren 5h Rühren über Glaswolle abfiltriert und in einer Vorratsbürette aufbewahrt. Ihre Konzentration schwankt je nach Etherzugabe zwischen 1.5-2.5M.
- b) Bis(tetraethylammonium)-tetrabromo-nickelat(II)
Aus Nickelbromid und Tetraethylammonium-bromid in absol. Ethanol erhält man beim Einengen die stark hygroskopischen, hellblauen Kristalle; Ausbeute 80%, Zersp. 300-303° (Lit. ²⁰⁵⁾ keine Angabe).
- c) Bis(tetraethylammonium)-tetrabromo-zinkat(II)
Analog zur obigen Vorschrift bildet sich das Zinksalz in farblosen, an der Luft beständigen Kristallen; Ausbeute 81%, Zersp. 293-293.5° (Lit. ²⁰⁶⁾ keine Angabe).

Die nachstehenden Verbindungen werden in der Reihenfolge der Tabelle 1 (S. 3-5) beschrieben.

15.9 β -Oxo-enamine 5 und der Nickelkomplex 12a

N-(1-Methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)-methylamin 5a

Acetylaceton 31 ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$) und den 2-3-fachen molaren Überschuß an 40-proz. Methylaminlösung läßt man 30min rühren. Nachdem die überschüssige Aminlösung abgedampft wurde, kristallisiert 5a bei 0° aus wenig Hexan; Ausbeute 56% blaßgelbe Kristalle, Schmp. $43-44^\circ$ (Lit. ²⁰⁷) 45° und Lit. ²⁰⁸) $40-41^\circ$).

^1H -NMR (CCl_4): $2CH_3$ s δ 1.88, $N-CH_3$ d 2.93 mit $J=5.2Hz$, olefin. s 4.85, NH 10.65 (flach).

Bis[N-(1-methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)-methylaminato-N,N'] nickel(II) 12a

Verfahren J in tert-Butanol liefert nach Extraktion mit kaltem Benzol 30% olivgrüne Kristalle; Zersp. $122-123^\circ$ (aus Hexan, Lit. ^{75a}) 125°).

IR (KBr): 3055, 2980, 2944, 2906; scharfe Banden bei 1588, 1509 (breit), 1465, 1417, 1392, 1363, 1285, 1013, 1003, 957, $753cm^{-1}$.

UV/VIS (CCl_4): 308nm (log ϵ 4.41), Schultern bei 351nm (3.39) und 371nm (3.32).

UV/VIS (Dioxan): 305nm (log ϵ 4.51)

^1H -NMR: s. Abbild. 7, S. 42 und Tab. 6 im Anhang

$C_{12}H_{20}N_2O_2Ni$ (283.0)	Ber.	C 50.93	H 7.12	N 9.90
	Gef.	C 50.79	H 7.13	N 9.87

2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion 31 ($R^1=R^3=tC_4H_9$, $R^2=H$)

Pivalinsäure-phenylester, 1.5 Moläquivalente Pinakolon und 2.2 Moläquivalente Natriumamid werden in siedendem Benzol 3h gekocht. Die Reinigung des Produkts erfolgt vorteilhaft über den Kupferkomplex mit Schmp. 197° (Lit. ³⁸) $197-198^\circ$); Ausbeute 73% farbloses Diketon mit Sdp. $84^\circ/14Torr$ (Lit. ³⁸) $96-97^\circ/20Torr$, Lit. ³⁹) $100-102^\circ/36Torr$).

Das empfohlene Lithiumamid eignet sich als Kondensationsmittel weniger gut; die Vereinigung der Reaktionskomponenten muß rasch erfolgen, da sonst Nebenreaktionen ablaufen (NMR).

N-(4,4-Dimethyl-3-oxo-1-tert-butyl-1-penten-1-yl)-anilin 5b

Zur Synthese dieses "Monoanils" erhitzt man voranstehendes Diketon 31 mit katalytischen Mengen Zinkchlorid-Anilin-Komplex

in drei bis vier Moläquivalenten Anilin 26h unter Stickstoffatmosphäre zum Sieden. Nach zweimaliger Destillation ist 5b völlig rein; Ausbeute 71%, Sdp. 172-173°/17Torr, Schmp. 64°.

IR (KBr): CH 3075, 3012, 2970, 2938, 2900, 2867; CO 1702; CN 1659 und 1640; starke Banden bei 1591, 1483, 1474, 1407, 1362, 1310, 1197, 1168, 1094, 1058, 1003, 824, 790, 770, 725 und 692.

IR (CCl₄): Kein NH; CH 3078, 3060, 3030, 3018, 2964, 2933, 2902, 2870; CO 1711; CN 1653cm⁻¹; keine Änderung nach 24h.

IR (CHCl₃): CO 1709; CN 1653 und 1645; unverändert nach 24h.

UV/VIS (CCl₄): 310nm (log ε 3.66)

¹H-NMR (CCl₄): C(CH₃)₃ s δ 0.87 und s 1.17, CH₂ s 3.37, 2-H s 5.47, arom. m 6.44 und 7.06.

C ₁₇ H ₂₅ NO (259.4)	Ber.	C 78.72	H 9.71	N 5.40
	Gef.	C 78.46	H 9.59	N 5.64

Die Verbindung besteht laut NMR-Spektrum in CCl₄ nur zu ca. 25% aus β-Oxo-enamin 5b, der Rest liegt als β-Oxo-phenylimin (Tautomeres von 5b) vor. Die sonst für die β-Oxo-enamine typischen IR-Veränderungen ²⁰⁹⁾ konnte ich nicht beobachten.

Verwendet man für die obige Synthese größere Mengen Zinkchlorid-Anilin-Komplex oder aber Titanatetrachlorid als Katalysator, so reagiert das "Monoanil" teilweise zum nachstehend beschriebenen Chinolin 34 weiter. Häufig konnte ich auch eine geringe Menge Pivalinsäure-anilid isolieren (Schmp. 131-132° aus Petrolether, Lit. ²¹⁰⁾ 132°).

2,4-Di-tert-butylchinolin 34

Erhitzt man Dipivaloylmethan 31 (R¹=R³=tC₄H₉, R²=H) und Anilin unter der katalytischen Wirkung von einem Tropfen konz. Salzsäure 16h zum Sieden, so entsteht ausschließlich das Chinolin 34; Ausbeute 64% Rohöl, das durch Chromatographie an bas. Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) in Cyclohexan vorgereinigt, als zitronengelbe, viskose Flüssigkeit bei 125-130°/10⁻³Torr siedet.

IR (Film): CH 3103, 3063, 3034, 2962, 2937, 2906, 2874; starke Banden bei 1597, 1588, 1559, 1503, 1480, 1462, 1409, 1398, 1364, 1248, 1153, 916, 883 und 763cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 315nm (log ε 3.46)

¹H-NMR (CCl₄): (CH₃)₃C s δ 1.47 und 1.62 (konzentrationsab-

hängig), 3-H s 7.42, arom. m zentriert um 7.42 und 8.15.

$C_{17}H_{23}N$ (241.4)	Ber.	C 84.59	H 9.61	N 5.80
	Gef.	C 84.13	H 9.52	N 5.85
Mol.-Masse 244 (osmometr. in Aceton)				

Nickelkomplexsynthesen nach Verfahren I, J und K lieferten stets nur Ausgangsmaterial 5b.

N-(1,2-dimethyl-3-oxo-1-buten-1-yl)-methylamin 5c

Das nach Literaturvorschrift ²¹¹⁾ hergestellte 3-Methyl-acetylaceton 31 ($R^{1-3}=CH_3$, NMR in CCl_4 : ca. 65% Keto- und 35% Enolform) wird analog zu 5a umgesetzt; Ausbeute 36% farblose Kristalle, Schmp. 38-40° (zweimal aus Hexan).

IR (KBr): Kein NH; CH 2990, 2918, 2875, 2820; kein CO; starke Absorptionen bei 1602, 1569, 1419, 1351, 1257 (breit), 969, 781 (breit) und $697cm^{-1}$.

UV/VIS: 327nm (log ϵ 4.09) in CCl_4 , 326nm (4.14) in Dioxan.

^1H -NMR (CCl_4): CH_3 s δ 1.80, CH_3 s 1.92, CH_3 s 1.99, N- CH_3 d 2.93 mit J=5.0Hz, NH 11.7 (flach).

Die Verbindung liegt ausschließlich als Enamin vor (NMR).

$C_7H_{13}NO$ (127.2)	Ber.	C 66.10	H 10.31	N 11.01
	Gef.	C 65.89	H 10.24	N 11.24

Die Synthese des Nickelkomplexes nach Verfahren J lieferte nur Ausgangsprodukte.

N-(1,2-Dimethyl-3-oxo-1-buten-1-yl)-anilin 5d

3-Methyl-acetylaceton 31 ($R^{1-3}=CH_3$, s. 5c) wird nach Literaturangaben ²¹²⁾ mit 1.5 Moläquivalenten Anilin in Gegenwart von gebranntem Gips 8h auf 100° erhitzt. Destillation liefert das "Monoanil" 5d als zitronengelbe Flüssigkeit, die nur im Kühlschrank über längere Zeit haltbar ist; Ausbeute 54%, Sdp. 157-159°/12Torr (Lit. ²¹²⁾ 153-155°/12Torr).

IR (Film): Identisch mit Lösungsspektren in CCl_4 und $CHCl_3$.

IR (CCl_4): Kein NH; CH 3060, 3030, 2995, 2950, 2918, 2865; kein CO; starke Banden bei 1593, 1558 (breit), 1498, 1352, 1258, 969, 712 und $690cm^{-1}$ (vgl. mit 5c).

Das IR-Spektrum bleibt nach 24h unverändert.

UV/VIS (Dioxan): 342nm (log ϵ 4.21)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.85, CH_3 s 1.93, CH_3 s 2.08, arom. m 7.08, NH 13.37.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}$ (189.3)	Ber.	C 76.16	H 7.99	N 7.40
	Gef.	C 75.77	H 7.97	N 7.59

Das NMR-Spektrum von 5d zeigt wie 5c kein tautomeres β -Oxo-
imin. Die von Dabrowski und Dabrowska²¹⁰⁾ beschriebene lang-
same Änderung der IR-Absorptionen konnte ich ebenso wie eine
Carbonylschwingung nicht beobachten.

Versuche, das obige "Monoanil" 5d nach dem herkömmlichen Ver-
fahren F in das Dianil 10 ($\text{R}^{1-3}=\text{CH}_3$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$) überzuführen,
lieferten stets das folgende Chinolin 33 (Schema 4).

2,3,4-Trimethyl-chinolin 33 ($\text{R}^{1-3}=\text{CH}_3$)

a) Äquimolare Mengen Monoanil 5d und Dimethylsulfat bilden in
Benzol nach 24h Rühren bei $40-50^\circ$ ein braunes Öl. Nach
Schütteln mit 20-proz. Kalilauge und Methylenchlorid läßt
sich das 2,3,4-Trimethylchinolin in farblosen Kristallen
isolieren; Ausbeute 24% mit Schmp. $94.5-95.5^\circ$ (aus Hexan,
Lit.²¹³⁾ $91-92^\circ$).

IR (KBr): CH 3061, 3050, 3015, 2980, 2940, 2910; starke
Banden 1584, 1565, 1493, 1364, 1221, 1180, 1020, 1000, 951,
749 und 650cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 320nm ($\log \epsilon$ 3.61), 313nm (3.41) und 306nm
(3.56).

UV/VIS (Dioxan): 318nm ($\log \epsilon$ 3.55), 311nm (3.33) und 305nm
(3.49).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 2.30, CH_3 s 2.48, CH_3 s 2.60, arom.
m 7.40 und 7.83.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}$ (171.2)	Ber.	C 84.17	H 7.65	N 8.18
	Bef.	C 84.34	H 7.54	N 8.13

b) Mit Anilin und Anilin-hydrochlorid bildet das Monoanil 5d
in siedendem Ether oder Benzol Acetanilid und 2,3,4-Trimethyl-
chinolin (NMR).

c) Triethyloxonium-tetrafluoroborat (Schmp. 91° ; Lit.²¹⁴⁾
 92°) reagiert mit dem Monoanil 5d in Methylenchlorid bei
Raumtemperatur zum 2,3,4-Trimethylchinolin (NMR).

N-(1-Methyl-3-oxo-2-phenyl-1-buten-1-yl)-methylamin 5e

Setzt man 3-Phenyl-acetylaceton 31 ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=C_6H_5$), nach Literaturangaben aus Phenylaceton und Essigsäureanhydrid hergestellt ^{215a,215b}), mit 40-proz. Methylaminlösung oder Methylamin-hydrochlorid/Kaliumcarbonat in Ethanol um, so entstehen unter Ketonspaltung N-Methyl-acetamid und Phenylaceton (NMR). Letzteres reagiert teilweise zu 1-Phenyl-2-methylimino-propan 28 ($R^1=R^4=CH_3$, $R^2=C_6H_5$) weiter (NMR).

Erst wenn man das Diketon 31 und die zweifache Molmenge Methylamin-hydrochlorid in Ethanol löst und die dreifache Molmenge Kaliumcarbonat portionsweise zugibt, entsteht nach 6-8h Rühren das bislang unbekannte β -Oxo-enamin 5e. Ethanol wird aus dem Reaktionskolben am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit Ether extrahiert. Destillation i. Vak. liefert 78% des β -Oxo-enamins mit Sdp. $88^\circ/0.4$ Torr oder Sdp. $155-166^\circ/12$ Torr. Beim Erkalten kristallisiert das hellgelbe Öl in farblosen Nadeln; Schmp. $98-99^\circ$ (aus Hexan).

^1H -NMR (CCl_4): $2CH_3$ s praktisch zusammenfallend bei 1.65, $N-CH_3$ d 2.91 mit $J=5.5$ Hz, arom. m 7.05, NH stark verbreitertes d 11.67 mit $J=5.5$ Hz.

^1H -NMR ($CDCl_3$): CH_3 s δ 1.68, CH_3 s 1.80, $N-CH_3$ s 2.97 mit $J=5.5$ Hz, arom. m 7.2, NH 11.85 (breit).

Obiges β -Oxo-enamin 5e entsteht auch in geringer Ausbeute, wenn man mit Phenylaceton verunreinigtes 2-Methylimino-1-phenyl-propan 40 ($R^1=R^4=CH_3$, $R^2=H$), hergestellt aus Keton und 40-proz. Aminlösung, nach Verfahren G, Variante 1, anionisiert und mit N-Methyl-acetimidssäure-methylester 39e 48h zum Sieden erhitzt. Aus dem Rohöl kristallisiert dann 5e nach zwei d im Kühlschrank; Schmp. $98-99^\circ$ (aus Hexan).

IR (KBr): NH 3125; CH 3066, 3053, 3020, 2993, 2952, 2912, 2880; starke Absorptionen bei 1597, 1558, 1459, 1446, 1436, 1410, 1350, 1332, 1270, 1216, 1067, 958, 824, 768, 761 und $699cm^{-1}$.

UV/VIS: In CCl_4 324nm ($\log \epsilon$ 4.13), in Dioxan 320nm (4.15).

^1H -NMR (CCl_4): Wie voranstehend

$C_{15}H_{15}NO$ (189.3)	Ber.	C 76.15	H 7.99	N 7.40
	Gef.	C 76.37	H 7.82	N 7.20

Alle Versuche, das β -Oxo-enamin 5e nach den Verfahren I-K in den Nickelkomplex überzuführen, schlugen fehl.

15.10 1,3-Diimine 6 und deren Nickelkomplexe 13

Bis[N-(3-phenylimino-2-phenylsulfoxy-1-propen-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 13a

Zur Synthese von 13a ging ich vom 2-Phenylthio-malondianil-Nickelkomplex 13 ($R^2=S-C_6H_5$, $R^4=C_6H_5$) aus, den Polzer ²⁾ erstmals herstellte. Oxydation von 2mmol Komplex mit 4.3mmol 85-proz. 3-Chlor-perbenzoesäure in Chloroform bei -30° liefert nach langsamer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 0° im Kühlschrank den Sulfoxid-Nickelkomplex 13a; Ausbeute 53% schwarzviolette Kristalle, Zersp. $231-232.5^\circ$ (aus absol. Ethanol).

IR (KBr): CH 3048; starke Absorptionen bei 1572, 1473, 1360, 1326, 1317 (SO), 1207, 1040, 756 und 689cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 380nm ($\log \epsilon 4.41$), Schultern bei 467nm (3.66) und 608nm (2.52).

¹H-NMR: s. Abbild. 52, S. 147 und Tab. 7 im Anhang

$C_{42}H_{34}N_4O_2S_2Ni$ (749.6)

Ber.	C 67.30	H 4.57	N 7.47	S 8.56
Gef.	C 67.39	H 4.70	N 7.25	S 8.22

N-(3-Phenylimino-2-phenylsulfoxy-1-propen-1-yl)-anilin 6a

Die saure Hydrolyse des vorstehenden Nickelkomplexes 13a gelingt durch 5min. Kochen mit 5% verd. Salzsäure in Ethanol und liefert den Liganden 6a, der beim Verdünnen mit Wasser ausfällt; Ausbeute 40% dottergelbe Kristalle mit Schmp. $161-163^\circ$ (aus absol. Ethanol).

IR (KBr): CH 3055, 3040; starke Banden bei 1636, 1597, 1567, 1502, 1313 (SO), 1209, 1051, 1032, 764, 756, 749, 697, 686cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 366nm ($\log \epsilon 4.38$), 255nm (4.29) und 245nm (4.30).

¹H-NMR ($CDCl_3$): Arom. m um $\delta 7.47$, 1(3)-H s 8.02, NH 12.2 (flach).

$C_{21}H_{18}N_2OS$ (346.4)

Ber.	C 72.81	H 5.24	N 8.09	S 9.25
Gef.	C 72.50	H 5.18	N 7.78	S 9.13

Versuche, das Dianil 6a durch Oxydation des entsprechenden 2-Phenylthio-malondianils 6 ($R^2=S-C_6H_5$, $R^4=C_6H_5$) mit 30-proz.

H₂O₂ oder 85-proz. 3-Chlor-perbenzoesäure herzustellen, verliefen nicht zufriedenstellend.

N-(3-Phenylimino-2-phenylsulfonyl-1-propen-1-yl)-anilin 6b

Läßt man den Nickelkomplex des 2-Phenylthio-malondianils 6 ($R^2 = S-C_6H_5$, $R^4 = C_6H_5$) mit vier bis fünf Moläquivalenten 85-proz. 3-Chlor-perbenzoesäure in Chloroform bei Raumtemperatur reagieren, so tritt nach der Oxydation des Schwefels die säurekatalysierte Hydrolyse zum Dianil 6b ein. Mit Essigester fallen 30% gelbe Kristalle aus; Schmp. 163-164° (aus CCl₄, Mischschmp. mit 6a um 140°). Das Dianil 6b ist in verd. Salzsäure unlöslich, da es zu wenig basisch ist.

IR (KBr): Identisch mit Lösungsspektrum

IR (CCl₄): CH 3062, 3025; starke Banden bei 1638, 1600, 1550 (breit), 1502, 1446, 1425, 1300 (SO₂), 1148, 1093, 718 und 687cm⁻¹.

Das Spektrum bleibt nach 24h unverändert.

UV/VIS: 371nm (log ε 4.36) in CCl₄, 370nm (4.35) in Dioxan.

¹H-NMR (CDCl₃): N-Arom. m zentriert um δ 7.22, C-arom. m 7.45 und 7.92, 1(3)-H s 8.47, NH 12.95 (flach).

C₂₁H₁₈N₂O₂S (362.4)

Ber.	C 69.59	H 5.01	N 7.73	S 8.84
Gef.	C 69.38	H 5.04	N 7.56	S 8.85

Bis[N-(3-phenylimino-2-phenylsulfonyl-1-propen-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 13b

Aus 6b erhält man nach Verfahren I, Variante, 85% Komplex 13b in schwarzblauen Quadern, unlöslich in Ethanol; Zersp. 253-255° (aus Essigester), bei etwa 200° Umwandlung in rote Quader.

IR (KBr): CH 3060, 3030; starke Absorptionen bei 1572, 1476 (breit), 1445, 1372; SO₂ 1325 und 1300; 1208, 1144, 1092, 760, 721 und 689cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 368nm (log ε 4.40), Schultern bei 460 und 608nm.

¹H-NMR: s. Abbild. 53, S. 148 und Tab. 8 im Anhang

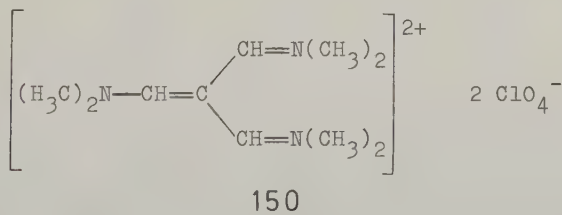
C₄₂H₃₄N₄O₄S₂Ni (781.6)

Ber.	C 64.54	H 4.38	N 7.17	S 8.20
Gef.	C 64.80	H 4.39	N 7.22	S 8.27

Will man 13b analog zu 13a direkt durch Oxydation des Nickelkomplexes von 2-Phenylthio-malondianil 13 ($R^2=S-C_6H_5$, $R^4=C_6H_5$) mit 3-Chlor-perbenzoesäure herstellen, so isoliert man stets Präparate mit merklichem Gehalt der niedrigeren Oxydationsstufen des Schwefels (NMR).

N-(3-Phenylimino-2-phenyliminomethyl-1-propen-1-yl)-anilin 6c

Zufriedenstellende Synthesen des Trianils 6c gelangen ausgehend von [2-(Dimethylamino-methylen)-propan-1,3-diyliden]-bis(dimethylammonium-perchlorat)150, das nach Literaturangaben ²¹⁶⁾ hergestellt wurde; Ausbeute 66%, Schmp. 216-221° (Lit. ²¹⁶⁾ 217-222°).



a) 150 wird mit vier Moläquivalenten Anilin in absol. Ethanol 4h zum Sieden erwärmt. Beim Abkühlen kristallisiert das "Trianil" 6c in gelben Nadeln; Ausbeute 72%, Schmp. 103-105° (aus absol. Ethanol).

IR (KBr): Zusätzlich zum Lösungsspektrum starke Absorptionen bei 760 und 750cm⁻¹.

IR (CCl₄): CH 3060, 3023, 2852; CN 1646; starke Absorptionen bei 1617, 1601, 1578 und 1559 (breit), 1501, 1485, 1307, 1298, 1177, 1164 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 390.5nm (log ε 4.38) und 332nm (4.40)

UV/VIS (Dioxan): 387nm (log ε 4.41) und 328nm (4.44)

¹H-NMR (CCl₄): Arom. m δ 7.07, Iminomethyl-H s 7.88, 1(3)-H s 8.28, NH 12.85 (flach).

C ₂₂ H ₁₉ N ₃ (325.4)	Ber.	C 81.20	H 5.89	N 12.91
	Gef.	C 81.17	H 5.78	N 12.62

b) Werden 150 und die vierfache Molmenge Anilin-hydrogenperchlorat in absol. Ethanol 2h zum Sieden erhitzt, so

kristallisiert beim Erkalten das 6c-Hydrogenperchlorat in gelben Nadeln; Ausbeute 45%, Zersp. 208-5-210.5°, Mischzersp. mit dem Perchlorat des folgenden Versuchs 209-210.5°.

Das freie Trianil 6c entsteht aus dem Hydrogenperchlorat mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid als gelbes Öl, das in wenig Ethanol kristallisiert; Ausbeute 95%, Schmp. 97-101°.

¹H-NMR (CCl₄): Identisch mit dem Trianil-Spektrum des obigen Versuchs.

- c) Das Perchlorat des 2-Formyl-malondianils 6e (R²=CHO, R⁴=C₆H₅, s. unten) liefert bei 3stündigem Erhitzen mit 1.1 Moläquivalenten Anilin in absol. Ethanol das 6c-Hydrogenperchlorat; Ausbeute 97% orangegelbe Kristalle mit Zersp. 210-211°.

Das Trianil 6c wurde wie unter b) aus dem Hydrogenperchlorat freigesetzt und nachgewiesen.

- d) Trianil 6c aus Malondianil 6 (R²=H, R⁴=C₆H₅)

Das Anion 37 des Malondianils, bereitet mit etherischer Methylolithiumlösung, wird mit 1.4 Moläquivalenten N-Phenylformimidsäure-ethylester 39a in Ether 60h erhitzt. Nicht umgesetzte Ausgangskomponenten destillieren i. Vak. bis 120°/10⁻³Torr ab, aus dem öligen Rückstand fällt mit Anilin-hydrogenperchlorat das 6c-Hydrogenperchlorat; Ausbeute 5.5%, Zersp. 210-210.5° (dreimal aus Ethanol).

IR (KBr): NH 3325, 3295, 3265, 3250; CH 3056, 3033, 3005; starke Absorptionen bei 1663, 1628, 1599, 1582, 1567, 1482, 1377, 1340, 1121, 1107, 1087, 1057, 752 und 720cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 371nm (log ε 4.64)

C₂₂H₂₀N₃]C₁₀₄ (425.9)

Ber.	C 62.05	H 4.73	N 9.87
Gef.	C 61.96	H 4.91	N 9.60

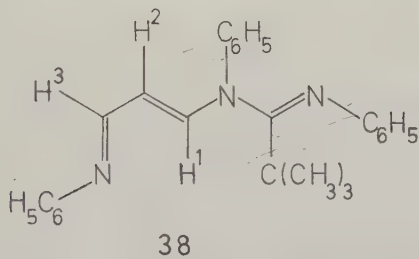
Das NMR-Spektrum der mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid freigesetzten Base ist identisch mit dem des Trianils 6c.

Weitere Acylierungsversuche an Malondianil 6 (R²=H, R⁴=C₆H₅)

- a) Zur unabhängigen Synthese des Trianils 6f (Tab.1) wurde das

Anion 37 des Malondianils nach Verfahren G mit N-Phenyl-propionimidsäure-ethylester 39c in Ether oder Tetrahydrofuran erhitzt. Nach mehreren d Reaktionszeit isolierte ich nur Ausgangsprodukte (IR, NMR).

- b) N-(3-Phenylimino-1-propen-1-yl)-N-(2,2-dimethyl-1-phenylimino-1-propyl)-anilin 38



Malondianil-Anion 37 und N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d reagieren in siedendem Ether unter ausschließlicher N-Acylierung. Nach 48h lassen sich 85% öliges Amidin 38 isolieren, das in Petrolether langsam kristallisiert; Ausbeute 36% gelbbraune Kristalle mit Schmp. 122.5-123.5° (zweimal aus Petrolether).

IR (KBr): CH 3050, 3018, 2963, 2921, 2895, 2855; CN 1633; starke Absorptionen bei 1614, 1590, 1575, 1492, 1482, 1327, 1303, 1246, 1222, 1203, 1190, 1178, 1078, 762, 752, 701 und 690cm⁻¹.

IR (CCl₄): NH 3175; CH 3052, 3020, 2970, 2955, 2920, 2894, 2853; starke Absorptionen bei 1617, 1579, 1491, 1481, 1316, 1301, 1241, 1168, 1071 und 689cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 343nm (log ε 4.46)

¹H-NMR (CCl₄): (CH₃)₃C s δ 1.38, H² pseudo-q 5.73 mit J (H¹, H²) = 14.5Hz und J (H², H³) = 9.4Hz, H¹ d 6.73 mit J (H¹/H²) = 14.5Hz; arom. m zentr. um 7.03, H³ d 7.75 mit J (H²/H³) = 9.4Hz.

C ₂₆ H ₂₇ N ₃ (381.6)	Ber.	C 81.85	H 7.13	N 11.02
	Gef.	C 81.97	H 7.08	N 10.92

Die Zuordnung der chem. Verschiebungen der drei Einzelprotonen wurde durch 100MHz-Kernresonanzspektren, die auch das Dublett des H¹-Protons am Rande der Aromatenabsorptionen

deutlich erkennen lassen, und durch Doppelresonanzversuche sichergestellt. Die Größe der Kopplungskonstanten in CCl_4 läßt sich mit der Konformation 38 gut in Einklang bringen. Wahrscheinlich ist das IR-Lösungsspektrum in CCl_4 damit identisch, während das IR-Spektrum in KBr einer anderen Konformation zukommt.

Strukturbeweis des Amidins 38

Die saure Hydrolyse von 38 mit verd. Salzsäure/Eisessig (1:1) liefert nach 50min Rückflußkochen 70% Pivalanilid mit Schmp. 124-128; Mischschmp. 128-132° (Lit. ²¹⁰), Schmp. 132°). Das NMR-Spektrum entspricht der authentischen Verbindung. 2h weiteres Erhitzen mit halbkonz. Salzsäure und anschließende Säure/Base-Trennung ergeben 66% Anilin (NMR) und 55% Pivalinsäure (Schmp. 29-31°, Mischschmp. 29-32°, NMR- und IR-Vergleich mit der authentischen Verbindung).

Bis[N-(3-phenylimino-2-phenyliminomethyl-1-propen-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 13c

Verfahren I liefert den in Ethanol unlöslichen Komplex in schwarzroten Kristallen; Ausbeute 81%, Zersp. 256-258° (aus Benzol gefällt mit Ethanol).

IR (KBr): CH 3052, 3022, 2999, 2914, 2847; starke Absorptionen bei 1619, 1599, 1562 und 1471 (breit), 1420, 1380, 1367, 1313, 1258, 1207, 1162, 758 und 689cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 336.5nm (log ϵ 4.72), Schultern bei 397nm (4.49) und 535nm (3.70).

UV/VIS (Dioxan): 335nm (log ϵ 4.78), Schultern bei 395nm (4.50) und 530nm (3.77).

¹H-NMR: s. Abbild. 48, S. 136 und Tab. 9 im Anhang

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Ni}$ (707.5)	Ber.	C 74.70	H 5.13	N 11.88
	Gef.	C 74.62	H 5.06	N 11.95
Mol.-Masse 726 (osmometr. in Benzol)				

N-(2-Formyl-3-phenylimino-1-propen-1-yl)-anilin 6d

Erhitzt man die doppelten Molmengen 70-proz. Perchlorsäure und Anilin mit 150 in Ethanol 1h zum Sieden, so hydrolysiert dabei eine Azomethingruppe. Es scheidet sich das 6d-Hydrogenperchlo-

rat in gelben Kristallen ab; Ausbeute 72%, Zersp. 224-225° (aus Ethanol oder Acetonitril).

IR (KBr): NH 3280, 3205; CH 3090, 3050; starke Banden bei 1635, 1583, 1483, 1354 (breit), 1186, 1117, 1104, 1049, 997, 760 und 683cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 360nm (log ε 4.30)

C₁₆H₁₅N₂O]ClO₄ (350.8)

Ber.	C 54.79	H 4.31	N 7.99
Gef.	C 54.99	H 4.45	N 8.21

Das 6d-Hydrochlorid wurde bereits aus Triformylmethan und überschüssigem Anilin-hydrochlorid hergestellt 217).

Die freie Base 6d entsteht aus dem Hydrogenperchlorat durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid; Ausbeute 90% gelbe Nadeln mit Schmp. 85-86.5° (zweimal aus Cyclohexan).

IR (KBr): CH 3042, 3020, 2965, 2818, 2730; starke Banden bei 1640 (breit), 1597, 1567, 1501, 1486, 1334, 1319, 1238, 1186, 760 und 742cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 283nm (log ε 4.27) und 367nm (4.37)

¹H-NMR (CCl₄): Arom. m δ 7.18, Formyl-H s 9.28, 1(3)-H s 8.28, NH 12.78 (flach).

C₁₆H₁₄N₂O (250.3)

Ber.	C 76.78	H 5.64	N 11.19
Gef.	C 76.74	H 5.61	N 11.00

Bis[N-(2-formyl-3-phenylimino-1-propen-1-yl)-anilinato-N,N'] nickel(II) 13d

Der rostbraune, in alkoholischen Solventien unlösliche Komplex bildet sich nach Verfahren I zu 98%. Man kristallisiert aus der 40fachen Menge heißen Chlorbenzols, das zuvor mit bas. Al₂O₃ entsäuert wurde; Zersp. 304.5-306° nach Hochvakuumtrocknung bei 90°.

IR (KBr): CH 3065, 3035, 2935, 2855, 2830, 2810, 2735, 2710; CO 1668; starke Absorptionen bei 1596, 1570, 1497, 1482, 1429, 1377, 1322, 1252, 1205, 1172, 770, 760, 732 und 694cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 283nm (log ε 4.61), 360nm (4.41) und 451nm (3.67), Schulter bei 603nm (2.39).

¹H-NMR: s. Abbild. 46, S. 129 und Tab. 10 im Anhang

$C_{32}H_{26}N_4O_2Ni$ (557.3) Ber	C 68.97	H 4.70	N 10.05
Gef.	C 68.98	H 4.70	N 10.17

2,4,6-Trideutero-anilin 218)

Reines Anilin-hydrochlorid, aus Ethanol mit Ether gefällt, und die sechsfache Molmenge Deuteriumoxid werden 13h auf 80° erhitzt. Mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid erhält man Anilin, das laut NMR-Spektrum in o- und p-Position einen Deuterierungsgrad von mindestens 70% besitzt.

N-[3-(2,4,6-Trideuterophenylimino)-2-(2,4,6-trideuterophenyliminomethyl)-1-propen-1-yl]-2,4,6-trideuteroanilin 6e

150 wird zunächst mit der doppelten Molmenge 2,4,6-Trideuteroanilin (Deuterierungsgrad mind. 70%) und der dreifachen Molmenge 70-proz. Perchlorsäure in absol. Ethanol 1.5h erhitzt; Ausbeute 88% deuteriertes 6d-Hydrogenperchlorat ($R^2=CHO$) mit Zersp. 225-227°.

6d-Hydrogenperchlorat und 1.1 Moläquivalente 2,4,6-Trideuteroanilin in Ethanol liefern nach 1h Erhitzen 87% 6e-Hydrogenperchlorat (Deuterierungsgrad mind. 70%) mit Zersp. 211-213°. Die freie Base 6e entsteht aus dem Perchlorat mit verdünnter Natronlauge und Methylenchlorid in gelben Kristallen mit Schmp. 102-104° (aus Ethanol).

IR (KBr): Identisch mit Lösungsspektrum

IR (CCl_4): CH 3054; 2854; CD 2260; CN 1647; starke Banden bei 1617, 1569, 1550, 1464, 1442, 1418, 1326, 1302, 1176 und 1164 cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 391nm (log ϵ 4.39) und 330nm (4.41)

UV/VIS (Dioxan): 387.5nm (log ϵ 4.43) und 327.5nm (4.47)

^1H -NMR (CCl_4): Arom. m δ 7.23, Iminomethyl-H s 7.93, 1(3)-H s 8.35, NH 12.98 (sehr breit); Deuterierungsgrad 70%.

Bis{N-[3-(2,4,6-trideuterophenylimino)-2-(2,4,6-trideuterophenyliminomethyl)-1-propen-1-yl]-2,4,6-trideuteroanilinato-N,N'}nickel(II) 13e

Der Komplex entsteht aus 6e nach Verfahren I zu 32% in schwarz-roten Kristallen mit Zersp. 253-255° (aus Essigester).

IR (KBr): CH 3046; CD 2260; starke Absorptionen bei 1616, 1591, 1556, 1480, 1456, 1435, 1361, 1313, 1254, 1224, 1206, 1168 cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 335nm (log ϵ 4.73), Schultern bei 395nm (4.49) und 534nm (3.74).

UV/VIS (Dioxan): 334nm (log ϵ 4.77), Schultern bei 391nm (4.49) und 530nm (3.76).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 48, S. 136 und Tab. 11 im Anhang

2-Phenylimino-butan 40a

2-Butanon bildet nach Verfahren C in Benzol 15% Azomethin 40a mit Sdp. 107-108°/27Torr (Lit. ⁷⁾ 106-108°/25Torr nach Verfahren D).

IR (Film): CH 3075, 3055, 3023, 3014, 2970, 2935, 2915, 2870; CN 1655 (breit); starke Banden bei 1590, 1480, 1455, 1442, 1360, 1221, 1210, 1186, 1167, 1068, 790, 730 und 693 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t 80.97 (Z-Form) und t 1.13 (E-Form), J jeweils 7.5Hz, CH_3 s 1.65 (E) und s 2.04 (Z), CH_2 q 2.04 (Z) und q 2.32 (E), J jeweils 7.5Hz, arom. m 6.54 und 7.05.

Die sterisch günstigere E-Form überwiegt mit 80%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ (147.2)	Ber.	C 81.58	H 8.90	N 9.51
	Gef.	C 81.57	H 8.95	N 9.74

Die Metallierung des 2-Phenylimino-butans 40a kann an der Methylgruppe (Anion 41a) und an der Methylengruppe (Anion 41b) eintreten. Die folgenden Synthesen der "Trianile" 6f und 9b sowie des "Dianils" 9a zeigen, wie bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen eines der beiden Azomethin-Anionen 41a und 41b bevorzugt weiterreagiert.

N-[3-Phenylimino-2-(1-phenyliminopropyl)-1-propen-1-yl]-anilin 6f und N-[3-Phenylimino-2-phenyliminomethyl-1-penten-1-yl]-anilin 9b

Metalliert man 2-Phenylimino-butan 40a nach Verfahren G, Variante 1, mit Methyllithium in Gegenwart einer geringen Menge N, N-Diisopropylamin, so erfolgt die Protonenabspaltung zum Anion 41a an der Methylgruppe (Schema 6).

Zu 12mmol Diisopropylamin und 11.0g (75mmol) 2-Phenylimino-butan 40a in 40ml absol. Ether wurden langsam und unter kräftigem Rühren 90mmol Methyllithiumlösung getropft. Nach beendeter Methanfreisetzung gab ich 13.4g (90mmol) N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a in 20ml absol. Ether zu und erhitzte die

dunkelorange Lösung zwei d zum Sieden; nach halber Reaktionszeit wurden mit Methyllithium weitere 10mmol Methan frei. Anschließende Hydrolyse und destillative Abtrennung der Ausgangskomponenten bis $100^{\circ}/10^{-3}$ Torr lieferte 42% öliges Trianilgemisch 6f und 9b im Molverhältnis 3:1 (NMR), das in 2-Propanol sehr langsam erstarrt; hellgelbe Kristalle (6f:9b=3:1) mit Schmp. $95-97^{\circ}$ (dreimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3048 (breit), 2972, 2925, 2862; CN 1642; starke Banden bei 1570 und 1545 (breit), 1500, 1484, 1458, 1310, 1299, 1286, 1272, 1194, 926, 761, 756, 699 und 690cm^{-1} .

UV/VIS: In Cyclohexan 380nm (log ϵ 4.36), in Tetrachlorkohlensstoff 385nm (4.35), in Chloroform 384nm (4.37), in Dioxan 382nm (4.37), in Methanol 380nm (4.29).

Lediglich in Methanol verändert sich das UV-Spektrum während 24h und ähnelt danach dem des nachstehenden Keton-Derivats 6g.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 6f und 9b-CH₃ t δ 1.15 mit J=7.8Hz, 6f-CH₂ q 2.48 und 9b-CH₂ q 2.72 mit J=7.8Hz, arom. pseudo-d 6.65 mit J=8Hz, arom. m zentriert um 7.13, 2-Formiminomethyl-H (9b) s 8.22, 1(3)-H(6f) s 8.58, 1-H (9b) s 8.67, NH (9b) s 13.58 (breit), NH (6f) s 13.85 (breit).

Das Dublett bei δ 6.65 charakterisiert 6f gegenüber 6g.

Das Isomerenverhältnis 6f:9b=3:1 bleibt laut NMR-Spektren von -30° (CS_2) bis $+86^{\circ}$ (CCl_4) unverändert.

$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3$ (353.5)	Ber.	C 81.55	H 6.56	N 11.89
	Gef.	C 81.45	H 6.65	N 11.75

Die unabhängige Synthese des Trianils 6f aus dem Anion 37 des Malondianils und N-Phenyl-propionimidsäure-ethylester 39c liefert nur Ausgangsprodukte (vgl. 6c und folgende Versuche).

Bis{N-[3-phenylimino-2-(1-phenyliminopropyl)-1-propen-1-yl]}-anilinato-N,N'}nickel(II) 13f und

Bis[N-(3-phenylimino-2-phenyliminomethyl-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 16b

Das analysenreine Ligandengemisch 6f und 9b (3:1) liefert nach Verfahren I die Nickelkomplexe 13f und 16b im Verhältnis 9:0.5. Außerdem zeigen die NMR-Spektren noch geringe Mengen eines weiteren Komplexes, der wahrscheinlich aus den beiden Liganden 6f

und 9b gebildet wurde (s. Abschnitt 12.4); Ausbeute 9.0% rot-braune Kristalle mit Zersp. $170-173^{\circ}$ (zweimal aus Hexan/Essigester (4:1)).

IR (KBr): CH 3046, 3014, 2959, 2915, 2860; starke Absorptionen bei 1614, 1566, 1540, 1443 (breit), 1367, 1320 (breit), 1193, 754 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 309nm ($\log \epsilon$ 4.64), 380nm (4.48), Schulter bei 510nm (3.73).

UV/VIS (Dioxan): 306.5nm ($\log \epsilon$ 4.67), 375nm (4.47), Schulter bei 505nm (3.74).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 49,50, S. 137,138 und Tab. 12-14 im Anhang

$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{Ni}$ (763.6)	Ber.	C 75.50	H 5.81	N 11.01
	Gef.	C 75.78	H 5.76	N 11.28
Mol.-Masse 761.5 in Benzol (37°)				

Methylierung des 2-Phenylimino-butans 40a

Das nach Verfahren G, Variante 1, hergestellte Anion 41a des 2-Phenylimino-butans 40a bildet mit Methyljodid nach 16h Rühren überwiegend das 3-Phenylimino-pentan (NMR-Vergleich mit dem entsprechenden Azomethin).

Versuch zur Darstellung des Dianils 8 ($\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$)

Das obige Anion 41a des 2-Phenylimino-butans 40a wird mit N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b in Ether drei d zum Sieden erhitzt. Das NMR-Spektrum des Rohöls zeigt hauptsächlich Ausgangskomponenten, ein Anteil von 5-8% der Titelverbindung 8 gibt sich am olefinischen Proton (s δ 4.78) zu erkennen. Die Abtrennung der Ausgangskomponenten durch Destillation i. Hochvak. (10^{-3}Torr) führt zur Zersetzung von 8.

N-(3-Phenylimino-2-propionyl-1-propen-1-yl)-anilin 6g

Wird das voranstehende Trianilgemisch 6f und 9b mit 70-proz. Perchlorsäure in 1-Propanol bei Raumtemp. versetzt, so hydrolysiert die Phenyliminopropylgruppe. Ich isolierte 45% hellgelbes 6g-Hydrogenperchlorat mit Zersp. 175° (dreimal aus Ethanol).

IR (KBr): NH 3290, 3190; CH 3050, 2980, 2937; starke Absorptionen bei 1630 (breit), 1583, 1482, 1370 und 1357 (breit),

1325, 1117 (breit), 1045, 758 und 684cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 335nm ($\log \epsilon 4.31$)

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2$	ClO_4 (378.8) Ber.	C 57.07	H 5.06	N 7.39
	Gef.	C 56.91	H 5.03	N 7.45

Das nahezu reine Dianil 6g wird zu 94% aus dem Perchlorat mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid freigesetzt; Schmp. $61-63^\circ$ (aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3040 (breit), 2965, 2922, 2900, 2860; CO 1665; starke Absorptionen bei 1627, 1593, 1550, 1482, 1303, 1228, 1189, 920, 759, 751 und 689cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 382nm ($\log \epsilon 4.31$), in Dioxan 374nm ($\log \epsilon 4.37$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t $\delta 1.12$ mit $J=7.5\text{Hz}$, CH_2 q 2.60 mit $J=7.5\text{Hz}$, arom. m 7.14, 1(3)-H s 8.55, NH 13.6 (breit).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (278.4)	Ber.	C 77.67	H 6.52	N 10.06
	Gef.	C 77.17	H 6.42	N 9.60

Bis[N-(3-phenylimino-2-propionyl-1-propen-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 13g

Verfahren I, Variante, liefert den Komplex in schwarzblau schimmernden Rhomboedern; Ausbeute 53% mit Zersp. $243-245^\circ$ (aus Essigester).

IR (KBr): CH 3080, 3057, 3030, 2966, 2932, 2898, 2872; CO 1643; starke Absorptionen bei 1596, 1566, 1480 (breit), 1410, 1392, 1328, 1255, 1210, 1188, 938, 770, 754, 696 und 687cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 367nm ($\log \epsilon 4.45$), 457nm (3.70), 603nm (2.42).

UV/VIS (Dioxan): 364nm ($\log \epsilon 4.45$), 457nm (3.73), 602.5nm (2.48).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 47, S. 132 und Tab. 15 im Anhang

$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$ (613.4)	Ber.	C 70.49	H 5.59	N 9.13
	Gef.	C 70.64	H 5.54	N 9.23

N-(3-Phenylimino-2-methyl-1-buten-1-yl)-anilin 9a

Tropft man 2-Phenylimino-butan 40a zur äquimolaren Menge Lithium-diisopropylamid in Ether, so katalysiert vermutlich das bei der Metallierung von 40a freigesetzte Diisopropylamin die Tautomerisierung des primär gebildeten Azomethin-Anions 41a zu 41b (Schema 6, vgl. Darstellung von 6f und 9b).

Erhöhte Nucleophilie (trotz größerer sterischer Hinderung) des Anions 41b gegenüber 41a begünstigten womöglich dessen Weiterreaktion mit N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a, so daß die Acylierung vorwiegend zum Dianil 9a führt.

72mmol Diisopropylamin in 40ml absol. Ether werden mit Methylolithium quantitativ metalliert. Man tropft zuerst 10.16g (69mmol) 2-Phenylimino-butan 40a in 20ml absol. Ether und anschließend 10.30g (69mmol) N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a in jeweils 30min zu. Nach 64h unter Rückfluß wird hydrolysiert und die Ausgangsverbindungen i. Hochvak. (10^{-3} Torr) abdestilliert; Ausbeute 60% rohes Dianil 9a (NMR). Durch Anreiben in Ethanol konnte ich 4% des Trianilgemisches 6f und 2b als Nebenprodukt isolieren.

Das in 1-Propanol gelöste Rohöl bildet mit 70-proz. Perchlorsäure 9.5% hellgelbes 9a-Hydrogenperchlorat mit Zersp. 184° .

IR (KBr): NH 3300; CH 3055, 2960 (breit); starke Absorptionen bei 1640, 1591, 1545 (breit), 1500, 1486, 1300 (breit), 1210, 1085 (breit), 1028, 1020, 1003, 757, 750 und 696cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 366nm (log ϵ 4.65)

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2$	ClO_4	(350.8)	Ber.	C 58.21	H 5.46	N 7.99
			Gef.	C 57.91	H 5.41	N 7.91

Die freie Base 9a entsteht aus dem Hydrogenperchlorat mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid als hellgelbes Öl.

IR (Film): NH 3250 (breit); CH 3045, 2920, 2850; starke, meist breite Absorptionen bei 1680, 1650, 1600, 1540, 1490, 1442, 1322, 753 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): Schulter bei 360nm (log ϵ 3.07)

^1H -NMR (CCl_4): CH_3 s δ 1.92, CH_3 s 1.97, arom. m und 1-H zentriert um 6.95, NH 10.3 (sehr flach).

Das 9a-Hydrochlorid wurde kürzlich nach Verfahren H hergestellt ³³⁾.

Bis[N-(3-phenylimino-2-methyl-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 16a

Der Komplex wird nach Verfahren K hergestellt und mit kaltem Benzol extrahiert; Ausbeute 71% schwarzrote Kristalle, Schmp. $209-211^{\circ}$ (zweimal aus Ethanol/Essigester (3:1).

IR (KBr): CH 3075, 3045, 3022, 2955, 2925, 2852; starke Absorptionen bei 1570, 1469, 1415 und 1317 (breit), 1270, 1213, 1200, 1003, 994, 762, 748, 699 und 653cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 394nm ($\log \epsilon 4.40$), Schultern bei 464nm (3.75) und 616nm (2.64).

UV/VIS (Dioxan): 391nm ($\log \epsilon 4.40$), Schultern bei 470nm (3.68) und 615nm (2.61).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 8, S. 43 und Tab. 16 im Anhang

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (557.4)	Ber.	C 73.27	H 6.15	N 10.05
	Gef.	C 73.12	H 6.17	N 9.99

15.11 1,3-Diimine 7 und deren Nickelkomplexe 14

Das "Dianil" 7a ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^3=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$) tritt als nicht isolierbares Zwischenprodukt bei den "Trianil"-Synthesen 6f und 9b auf (Abschnitt 15.10).

3,3-Dimethyl-2-phenylimino-butan 28 ($\text{R}^1=\text{tC}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2=\text{H}$)

Das Azomethin wird nach Literaturvorschrift ^{11,219)} zu 49% bereitet; Sdp. $105^\circ/11\text{Torr}$ (Lit. ¹¹⁾ $85-86^\circ/4\text{Torr}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (CH_3)₃C s 81.18, CH_3 s 1.68, arom. m 6.50 und 7.05.

Da beide Alkylsignale nur einzeln auftreten, muß die sterisch günstigere E-Form zu 100% vorliegen.

Die Behandlung der obigen Schiffbase 28 mit N-Phenyl-pivalimid-säure-chlorid 39d und Triethylamin führt nach 14h in siedendem Chloroform oder Benzol zu keiner Umsetzung, obwohl Bianchetti und Mitarb. ²⁹⁾ die Enaminform des 3,3-Dimethyl-2-benzylimino-butans unter ähnlichen Bedingungen durch Cycloaddition abfangen konnten.

Studien zur Anionenbildung 41 des 3,3-Dimethyl-2-phenylimino-butans 28 ($\text{R}^1=\text{tC}_4\text{H}_9$, $\text{R}^2=\text{H}$)

In etherischer Lösung reagiert das voranstehende Azomethin 28 bei Raumtemp. weder mit Methylmagnesiumjodid noch mit Methyl-lithium, wie die nahezu quantitative Methanfreisetzung bei anschließender Wasserzugabe zeigt. Auch tert-Butyllithium in Pentan 220-222) - in Ether ist diese Verbindung nur unterhalb -30° einige Zeit stabil 223,224) - reagiert bei Raumtemp. nicht mit

Pinakolonanil 28 ($R^1=tC_4H_9$, $R^2=H$). Mit n-Butyllithium findet in Ether/Hexan unterhalb -20° keine Umsetzung statt, dagegen addiert sich n-Butyllithium bei $+5^\circ$ in Ether an die CN-Doppelbindung des Anils unter Erwärmung (NMR). Gibt man die äquimolare Menge Methyllithium zur etherischen Lösung des Azomethins 28, in der sich auch geringe Mengen N,N-Diisopropylamin befinden, so wird nur das dem Isopropylamin entsprechende Methanvolumen freigesetzt. Nach Zugabe von Deuteriumoxid erhält man das undeuterte Azomethin zurück (NMR).

Bei all diesen Experimenten verlief die Anionisierung von 28 ($R^1=tC_4H_9$, $R^2=H$) zu langsam. Sie gelingt erst, wenn man N,N-Diisopropylamin in Ether mit Methyllithium quantitativ zu Lithium-diisopropylamid umsetzt und dann die äquimolare Menge Azomethin langsam zutropft (Verfahren G, Variante 2). Die Zugabe von Deuteriumoxid nach weiteren 2h Rühren liefert deuteriertes Azomethin, dessen NMR-Spektrum ein CH_3 -Singulett mit der Intensität 1.9 (anstelle von 3) zeigt. Die H/D-Kopplung ist nicht aufgelöst.

Natriummethylat ist bereits zu wenig basisch, um 28 ($R^1=tC_4H_9$, $R^2=H$) zu deprotonieren: In O-deutertem Methanol läßt sich nach 24h bei Raumtemp. kein H/D-Austausch erkennen. Unter ähnlichen Bedingungen wurden alle sechs Acetonimin-Protonen des 2-(2-Propylimino)-propans sehr rasch ausgetauscht (225).

N-(4,4-Dimethyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilin 7b

Zur Darstellung des Dianils 7b werden 3,3-Dimethyl-2-phenylimino-butan 28 ($R^1=tC_4H_9$, $R^2=H$) und N-Phenyl-formimidsäureethylester 39a nach Verfahren G, Variante 2, 64h zur Reaktion gebracht. Nachdem nicht umgesetztes Ausgangsmaterial i. Hochvak. (10^{-3} Torr) abdestilliert wurde, bleiben 61% rohes 7b. Zur Reinigung bereitet man das 7b-Hydrogenperchlorat mit 70-proz. Perchlorsäure in 1-Propanol und wäscht mit eiskaltem Ethanol; Ausbeute 32% mit Zersp. $154-155^\circ$.

IR (KBr): NH 3292 (stark), 3240, 3212, 3156; CH 3060, 2980, 2970; starke Banden bei 1633, 1594, 1524, 1488, 1351, 1310, 1293, 1218, 1094 (breit), 1062, 768, 754 und $691cm^{-1}$.

UV/VIS (Methanol): 380nm (log ϵ 4.43)

^1H -NMR (DMSO- d_6): $(CH_3)_3C$ s δ 1.50, 2-H d 5.63 mit $J=13Hz$, arom. m 6.85 und 7.33, 1-H d 7.78 mit $J=13Hz$, NH 10.85(breit).

$C_{19}H_{23}N_2$]	$C_{10}H_4$ (378.9) Ber.	C 60.24	H 6.12	N 7.39
	Gef.	C 60.50	H 6.13	N 7.58

Das Dianil 7b, mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid freigesetzt, kristallisiert aus wenig Ethanol bei 0°; Ausbeute 61% hellgelbe Kristalle mit Schmp. 98-99.5°.

IR (KBr): NH 3295, 3245, 3218, 3140 (breit), 3105; CH 3035, 2963, 2948, 2926, 2897, 2860; starke Banden bei 1647, 1601, 1592, 1560, 1493, 1477, 1312, 1299, 1080, 1071, 1011, 961, 943, 745, 697 und 682cm⁻¹.

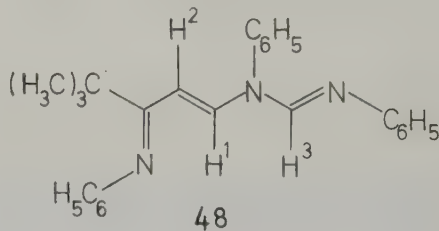
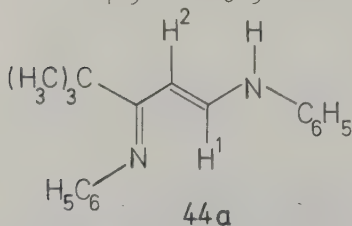
UV/VIS (Dioxan): 333nm (log ε 4.30) und 302nm (4.09)

¹H-NMR (CCl₄): (CH₃)₃C s δ 1.19, 2-H d 5.26 mit J=12Hz, arom. m und 1-H zentriert um 6.86, NH 7.70 (breit).

Das Spektrum bleibt auch nach 14h bei 80° unverändert.

$C_{19}H_{22}N_2$ (278.4)	Ber.	C 81.97	H 7.97	N 10.06
	Gef.	C 81.81	H 7.92	N 10.12

Die Spektren zeigen, daß 7b in der trans-Form 44a (R¹=R²=H, R³=tC₄H₉, R⁴=C₆H₅) vorliegt. Gegen intramolekulare Wasserstoff-



(R¹=R²=H, R³=tC₄H₉, R⁴=C₆H₅)

brücken sprechen die scharfen NH-Schwingungen des IR-Spektrums und das relativ hohe NH-Signal des NMR-Spektrums. Die Kopplungskonstante der Protonen H¹ und H² ist mit J (H¹, H²)=12Hz typisch für diese acyclische Konformation; sie trifft ebenfalls für das 7b-Hydrogenperchlorat zu. Seiffert³⁵⁾ ermittelte sie für die trans-Form des Malondianils 6 (R²=H, R⁴=C₆H₅) zu 12.4Hz und fand chem. Verschiebungen der olefinischen Protonen (δ 5.51 und 7.24), die einigermaßen zur trans-Form von 7b passen. Die Hufeisen-Konformation 10 von 7b findet sich erst in dem nachfolgend beschriebenen Zinkkomplex.

N-(4,4-Dimethyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-N-(phenylimino-methyl)-anilin 48

Unterläßt man bei der Darstellung von 7b nach Verfahren G die übliche Methyllithiumzugabe nach einem Viertel und der Hälfte der Reaktionszeit, so reagiert der Imidester 39a mit dem zunächst gebildeten Anion von 7b weiter. Unter N-Acylierung entsteht das Amidin 48 mit 46% Rohausbeute. Durch Anreiben mit Ethanol erhält man hellgelbe Kristalle mit Schmp. 88-89°, die allerdings analytisch nicht völlig rein sind.

Das IR-Spektrum des Amidins 48 unterscheidet sich stark von demjenigen des Dianils 7b; es zeigt keine NH-Schwingung.

IR (KBr): CH 3064, 3052, 3030, 3017, 2978, 2962; 2954, 2925, 2896, 2860; CN 1636; starke Banden bei 1580, 1490, 1387, 1362, 1314, 1302, 1296, 1280, 1264, 1237, 1199, 1168, 1153, 1097, 1066, 974, 760, 753 und 693cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): (CH₃)₃C s δ 1.25, H² d 5.38 mit J (H¹, H²)=15Hz, arom. m zentriert um 7.02, H¹ d 7.42 mit J (H¹, H²)=15Hz, H³ s 7.50; Protonenverhältnis 9:1:(15+):1.

Erwartungsgemäß bildet sich aus 48 nach Behandeln mit Perchlorsäure und alkalischer Aufarbeitung das Dianil 7b.

Bis[N-(4,4-dimethyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']zink(II) 14b (Zn statt Ni)

Verfahren K liefert aus 7b-Hydrogenperchlorat und Bis(tetraethylammonium)-tetrabromo-zinkat(II) (Abschnitt 15.8) 46% hellgelben Zinkkomplex; Schmp. 126-128° (zweimal aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3048, 3005, 2960, 2870; starke Banden bei 1590, 1563, 1483, 1451, 1428, 1330, 1282, 1200, 1176, 1160, 1102, 1029, 964, 778, 755, 740, 701 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 401nm (log ε 4.42)

¹H-NMR (CS₂ bei -18°): (CH₃)₃C s δ 0.95, olefin. d 4.76 mit J=8Hz, arom. m 6.26 und 6.80, Iminomethyl-H d 7.21 mit J=8Hz. Bei Raumtemp. sowie bei -40° liegt das gleiche NMR-Spektrum vor. Lediglich das Aromatenmultipllett um δ 6.26 verbreitet sich bei +27° vermutlich als Folge einer beginnenden Phenylrotation.

C ₃₈ H ₄₂ N ₄ Zn (620.2)	Ber.	C 73.60	H 6.83	N 9.03
	Gef.	C 73.29	H 6.84	N 9.11

Bis[N-(4,4-dimethyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 14b

Der Komplex wird aus 7b-Hydrogenperchlorat nach Verfahren K hergestellt; Ausbeute 86% schwarzgrüne Kristalle mit Zersp. 151-152° (zweimal aus Ethanol/Essigester (2:1)).

IR (KBr): CH 3054, 3027, 3008, 2964, 2932, 2910, 2866; starke Banden bei 1560, 1482, 1455, 1418, 1396, 1321, 1267, 1199, 1174, 1158, 1112, 778, 757, 741 und 701cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 379nm (log ε 4.21) und 635nm (2.36)

UV/VIS (Dioxan): 381nm (log ε 4.42) und 627nm (2.71)

¹H-NMR: s. Abbild. 24, S. 82 und Tab. 17 im Anhang

Obwohl der Ligand von 14b chiral ist, werden in L(-)-1-Phenylethylamin als Solvens weder Signalaufspaltungen noch Signalverschiebungen beobachtet.

C ₃₈ H ₄₂ N ₄ Ni (613.496) Ber.	C 74.40	H 6.90	N 9.13
Gef.	C 74.20	H 7.02	N 8.94

1-Phenyl-1-phenylimino-ethan 25 (R=C₆H₅)

Das Azomethin wird aus Acetophenon nach Literaturangaben zu 58% bereitet; farblose Kristalle mit Schmp. 40° (Lit. ²²⁶) 41°).

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 2.18, arom. m zentriert um 6.77, 7.32 und 7.93.

N-(3-Phenyl-3-phenylimino-1-propen-1-yl)-anilin 7c

Obiges Acetophenon-anil 25 und N-Phenyl-formimidsäure-ethyl-ester 39a werden nach Verfahren G, Variante 1, zwei d zum Sieden erhitzt. Das Rohöl kristallisiert aus wenig Hexan; Ausbeute 50% hellgelbe Kristalle, Schmp. 120-120.5° (zweimal aus Hexan).

IR (KBr): CH 3060, 3017, 2950, 2918, 2848; starke Absorptionen um 1623, 1596, 1576, 1534 (breit), 1500, 1470, 1448, 1353 (breit), 1283, 1241, 1052, 1023, 785, 773, 745, 738, 698 und 691cm⁻¹.

UV/VIS: In CCl₄ 386nm (log ε 4.29), in Dioxan 375nm (4.36), in Methanol 351nm (4.46).

¹H-NMR (CCl₄): 2-H d δ 5.13 mit J=6.5Hz, N-arom. m um 6.97, C-arom. pseudo-s 7.20, 1-H d 7.63 mit J=6.5Hz, NH 12.33 (flach).

¹H-NMR (Trifluor-essigsäure): 2-H d δ 6.2 mit J=12Hz, N-arom. m zentriert um 7.33, C-arom. pseudo-s 7.70, 1-H d 8.13 mit J=12Hz.

Entsprechend den Größen der Kopplungskonstanten trifft für 7c in CCl_4 die Eiseisenform 10 zu, während das protonierte Dinil die trans-Form 44a einnimmt (vgl. mit 7b).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (298.4)	Ber.	C 84.53	H 6.08	N 9.39
	Gef.	C 84.52	H 6.21	N 9.47

Bis[N-(3-phenyl-3-phenylimino-1-propen-1-yl)-anilinato-N,N']-
nickel(II) 14c

Verfahren K liefert nach 42h Reaktionszeit 42% schwarzroten Rohkomplex mit Zersp. $84-85^\circ$, der sich durch mehrmaliges Umfäßen aus Ethanol/Essigester (1:1) nicht reinigen läßt. Nach zwei weiteren Umkristallisationen aus Hexan erhöht sich der Zersp. sprunghaft auf $161-162.5^\circ$ und entspricht damit dem analysenreinen Nickelkomplex. Laut NMR-Spektrum enthielt der Rohkomplex noch einen hohen Anteil Ligand, der in Ethanol/Essigester stets mit 7c auskristallisierte.

IR (KBr): CH 3050, 3020, 2930, 2918; starke Absorptionen bei 1578, 1548, 1514, 1477, 1443, 1416 (breit), 1337, 1315, 1242, 750, 743 und 689cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 397nm ($\log \epsilon$ 4.48), in Chloroform 397nm (4.52), in Dioxan 396nm (4.49), Schulter um 600nm.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 23, S. 79 und Tab. 18 im Anhang

$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (653.5)	Ber.	C 77.20	H 5.25	N 8.57
	Gef.	C 77.40	H 5.33	N 8.72

15.12 1,3-Dilimino 8 und deren Nickelkomplexe 15

N-(1-Methyl-3-methylimino-1-buten-1-yl)-methylamin 8a

Das β -Oxo-enamin 5a wird nach Verfahren F, Variante, zum 8a-Hydrogentetrafluorborat umgesetzt; Ausbeute 29% farbloses Salz mit Schmp. $120-121^\circ$ (Lit. ¹⁶⁾ $123-124^\circ$).

IR (KBr): NH 3350, 3194; CH 3095, 3055, 2960, 2915, 2874; starke Absorptionen bei 1567 (breit); 1476, 1449, 1437, 1390, 1344, 1304, 1274, 1248, 1079, 1055 (breit), 1011, 905 und 810cm^{-1} .

Die freie Base 8a entsteht aus dem obigen Salz durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_3 δ 1.78, 2N-CH_3 δ 2.95, 2-H δ 4.37,

NH 10.40 (breit).

Nur 2-3% 8a entstehen aus dem β -Oxo-enamin 5a mit Methylamin-hydrochlorid und zwei Tropfen konz. Schwefelsäure nach 15stdg. Sieden in Chlorbenzol (NMR).

Bis[N-(1-methyl-3-methylimino-1-buten-1-yl)-methylaminato-N,N']
nickel(II) 15a

Verfahren J liefert den rotbraunen Komplex nach Extraktion mit kaltem Benzol zu 85%; Zersp. $163-165^{\circ}$ (zweimal aus Ethanol/Essigester (2:1), Lit. ¹⁶⁾ $165-166^{\circ}$).

IR (KBr): CH 3065, 3014, 2980, 2920, 2900, 2855, 2818; starke Absorptionen bei 1550, 1522, 1472, 1428, 1406, 1378, 1371, 1360, 1136, 1064, 1000 und 726cm^{-1} .

¹H-NMR: s. Abbild. 6, S. 42 und Tab. 19 im Anhang

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{Ni}$ (309.1)	Ber.	C 54.40	H 8.48	N 18.12
	Gef.	C 54.59	H 8.44	N 17.83

Von diesem bereits beschriebenen Nickelkomplex 15a war bislang nur ein NMR-Spektrum bei Raumtemp. bekannt.

Verfahren K liefert keinen Komplex; vermutlich addiert sich Methylithium an eine CN-Bindung des Liganden.

N-(1-Methyl-3-oxo-1-buten-1-yl)-ethylamin 5 ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$)

Acetylaceton 31, 1.1 Moläquivalente 30-proz. Ethylaminlösung und 1ml Ameisensäure in 200ml Toluol werden am Wasserabscheider erhitzt, bis kein Wasser mehr übergeht. Fraktionierte Destillation liefert 75% der farblosen Titelverbindung mit Sdp. $102^{\circ}/14\text{Torr}$ (Lit. ²²⁶⁾ $215^{\circ}/760\text{Torr}$).

¹H-NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.23 mit $J=7\text{Hz}$, CH_3 s 1.83, CH_3 s 1.87, CH_2 quint. 3.28 mit $J=7\text{Hz}$, 2-H s 4.82, NH 10.6 (breit).

N-(3-Ethylimino-1-methyl-1-buten-1-yl)-ethylamin 8b

Verfahren F, Variante, lieferte aus voranstehendem β -Oxo-enamin 5 das 8b-Hydrogentetrafluoroborat zu 49%; Zersp. $160-162^{\circ}$ (Lit. ¹⁶⁾ $159-162^{\circ}$).

¹H-NMR (Aceton- d_6): CH_3 t δ 1.32 mit $J=7\text{Hz}$, CH_3 s 2.50, CH_2 quint. 3.47 mit $J=7\text{Hz}$, 2-H s 5.27 und 5.43 (Intensität 5:1), NH 8.07 (sehr flach).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): CH_3 t δ 1.18 mit $J=7\text{Hz}$, CH_3 s 2.37, CH_2 quint. 3.29 mit $J=7\text{Hz}$, 2-H s 5.00 und 5.28 (Intensität 5:1), NH 8.75.

Das Vinylproton bei δ 5.28 (DMSO-d_6) deutet auf die Gegenwart eines zweiten Konformeren hin.

Die freie Base **8b** entsteht aus dem Fluoroboratsalz mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid zu 82% als farbloses Öl, das in wenig Ethanol kristallisiert; Schmp. $29-30^\circ$ (zweimal aus Ethanol, Lit. ¹⁶⁾ $30-31^\circ$).

IR (KBr): NH 3199 (sehr stark) und 3058; CH 2994, 2964, 2920, 2866; starke Banden bei 1628, 1570, 1468, 1435, 1397, 1354, 1298, 1135, 1063, 1031, 973 und 720cm^{-1} .

IR (CCl_4): CH 3048, 2960, 2922, 2860, 2830; intensive, meist breite Banden bei 1623, 1558, 1488, 1439, 1376, 1332, 1275, 1258, 1151, 1057, 1013 und 717cm^{-1} .

Im Gegensatz zum IR-Lösungsspektrum ist in KBr vermutlich die trans-Form **44** ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$, $\text{R}^4=\text{C}_2\text{H}_5$) durch intermolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert.

UV/VIS (Dioxan): 314nm ($\log \epsilon$ 4.22)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_3 t δ 1.17 mit $J=7\text{Hz}$, 2CH_3 s 1.75, 2CH_2 q 3.17 mit $J=7\text{Hz}$, 2-H s 4.18, NH 10.62 (breit).

Bis[N-(3-ethylimino-1-methyl-1-buten-1-yl)-ethylaminato-N,N'] nickel(II) **15b**

Der rostbraune Komplex wird nach Verfahren J zu 90% bereitet; Zersp. $64-65^\circ$ (zweimal aus Ethanol/Essigester (1:1), Lit. ¹⁶⁾ $65-66^\circ$).

IR (KBr): CH 3074, 2960, 2921, 2862; starke Absorptionen bei 1545, 1529, 1520, 1480, 1438, 1408, 1367, 1328, 1091, 1055, 1018 und 729cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 314.5nm ($\log \epsilon$ 3.91) und 425nm (2.99), Schultern bei 342.5nm (3.80) und 447nm (2.96).

Die molaren Extinktionen sind wegen geringer Hydrolyse des Komplexes nicht zuverlässig.

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 9, S. 53 und Tab. 20 im Anhang

Bislang existierte von dem bereits bekannten Komplex nur ein NMR-Spektrum bei Raumtemperatur.

N-(1-Methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilin **8c**

Acetylaceton und Anilin bilden nach Verfahren F zunächst das

"Monoanil" 5 ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$, $R^4=C_6H_5$), aus dem mit Anilin-hydrochlorid in Ethanol und anschließender alkalischer Aufarbeitung das "Dianil" 8c entsteht; Ausbeute 73% farblose Kristalle mit Schmp. 50-51° (Lit. 14,15) ölig, Lit. 16) 49-50.5°, Lit. 76) 50-52°).

IR (KBr): CH 3046, 3015, 2980, 2955, 2916, 2850; starke Banden bei 1636, 1628, 1597, 1559, 1544 (breit), 1480, 1430, 1377, 1361, 1274, 1182, 1164, 1022, 803, 746 und $697cm^{-1}$.

IR (CCl_4): Praktisch identisch mit dem Spektrum in KBr.

^1H -NMR (CCl_4): $2CH_3$ s δ 1.94, 2-H s 4.75, arom. m zentriert um 7.0, NH 12.4 (breit).

Bis[N-(1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 15c

Die Darstellung des Komplexes erfolgte nach Literaturangaben 75a). Zur Anionisierung des Dianils 8c wurde dabei Butyllithium in Hexan bei -78° verwendet (modifiziertes Verfahren K); Ausbeute 37% schwarzgrüne Kristalle, Zersp. 162° (viermal aus Ethanol; Lit. 16) 162-163°, Lit. 76) 167-168°.

IR (KBr): CH 3074, 3049, 3023, 3013, 2994, 2960, 2919; starke Absorptionen bei 1591, 1544, 1526, 1480, 1443, 1382 (breit), 1268, 1192, 1024, 910, 838, 749 und $697cm^{-1}$.

UV/VIS (CCl_4): 348nm (log ϵ 4.37), 620nm (2.50), Schulter bei 439nm (3.68).

UV/VIS (Dioxan): 345nm (log ϵ 4.57), Schulter bei 450nm (3.03).

^1H -NMR: s. Tab. 21

$C_{34}H_{34}N_4Ni$ (557.4)	Ber.	C 73.27	H 6.15	N 10.05
	Gef.	C 73.17	H 6.24	N 10.33

N-[1-Methyl-3-(3,5-dimethylphenylimino)-1-buten-1-yl]-3,5-dimethylanilin 8d

Nach Verfahren F entsteht aus Acetylaceton und 3,5-Dimethylanilin zunächst das "Monoanil" 5 ($R^1=R^3=CH_3$, $R^2=H$, $R^4=3,5$ -Dimethylphenyl), das mit 3,5-Dimethylanilin-hydrochlorid in Ethanol zum 8d-Hydrochlorid weiterreagiert. Alkalische Aufarbeitung liefert öliges "Dianil" 8d, dessen Hydrogenperchlorat in Ethanol gut kristallisiert; Ausbeute 52% hellgelbe Kristalle mit Zersp. 177-178° (aus Ethanol).

IR (KBr): NH 3290, 3158; CH 3064, 3004, 2975, 2950, 2915, 2857;

Tabelle 21: Resonanzabsorptionen ν [Hz] gegen TMS und reduzierte Verschiebungen δ [ppm] gegen den freien Liganden des Komplexes $15c$ in $(CDCl_2)_2$

Signal ^{a)}	rel. Int.	ν Ligand in CCl ₄	ν δ	Temperatur [°C]						
				-45.5	-29.5	-6.0	+26.0 ^{b)}	+27.0	c)	d)
α H	1	+285	ν δ					-6800 +119		
β' CH ₃	6	+116	ν δ	-4010 +53.0	-3742 +52.5	-3437 +53.2	-2951 +51.0	-2970 +51.8	+44.0	+50.6
NpH	2	+420 ± 5	ν δ	-1630 +26.1	-1513 +26.3	-1345 +26.4	-1175 +26.7	-1167 +26.6	+25.0	+26.4
NoH	4	+420 ± 5	ν δ	-1165 +20.2	-1060 +20.2	-969 +20.8	-845 +21.2	-840 +21.1	+13.1	+20.8
NmH	4	+420 ± 5	ν δ	+2068 -21.0	+1958 -20.9		+1664 -20.8	+1654 -20.7	-21.0	-20.4
$\mu^e)$								3.35		3.12

a) Bezeichnung vgl. Abbild. 27, S. 86

d) Lit. 76), Solvens $CDCl_3$, Raumtemperatur

b) Solvens $CDCl_3$

e) magnet. Dipolmoment in B.M.

c) Lit. 46), Raumtemperatur

Tabelle 21: (Fortsetzung)

Signal	rel. Int.	ν δ	+42.0	+51.0	Temperatur [°C]		+112.0	+134.0
α H	1	ν δ		-6250 +118		-5800 +122	-5110 +116	-4860 +117
β' CH ₃	6	ν δ	-2808 +51.5	-2665 +50.3	-2490 +50.9	-2440 +51.1	-2230 +50.5	-2100 +50.5
NpH	2	ν δ	-1097 +26.7		-955 +26.8	-931 +27.1	-832 +26.9	-770 +27.1
NoH	4	ν δ	-785 +21.4		-661 +21.1	-665 +21.7	-579 +21.5	-528 +21.6
NmH	4	ν δ	+1595 -20.7		+1482 -20.8	+1450 -20.6	+1375 -20.5	+1330 -20.7
$\mu^a)$			3.30		3.10			

a) magnet. Dipolmoment in B.M.

starke Banden bei 1611, 1598, 1555 und 1522 (breit), 1465, 1433, 1379, 1306, 1281, 1257, 1118, 1091 (breit), 1065, 1043, 994, 969, 928, 849, 840, 721 und 678cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 345nm ($\log \epsilon$ 4.39)

$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2]$	ClO_4	(406.9)	Ber.	C 61.99	H 6.69	N 6.88
			Gef.	C 62.12	H 6.74	N 6.83

Die freie Base 8d bildet sich mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid als Öl, das durch Anreiben in Ethanol kristallisiert; Ausbeute 73% farblose Kristalle mit Schmp. $90-91.5^\circ$ (zweimal aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3032, 2978, 2940, 2910, 2852; starke Banden bei 1625, 1602, 1590, 1541 (breit), 1483, 1426, 1369, 1357, 1312, 1268, 1213, 1142, 1028, 1016, 847, 743 und 683cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 345nm ($\log \epsilon$ 4.33), in Dioxan 344nm (4.36).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_3 s δ 1.92, 2mCH_3 s 2.25, $2-\text{H}$ s 4.68, oH s 6.47, pH s 6.55, NH 12.33 (flach).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2$	(306.5)	Ber.	C 82.31	H 8.55	N 9.14
		Gef.	C 82.39	H 8.55	N 9.14

Bis{N-[1-methyl-3-(3,5-dimethylphenylimino)-1-buten-1-yl]-3,5-dimethylanilinato-N,N'}nickel(II) 15d

Verfahren K liefert den Komplex nach Extraktion mit heißem Hexan zu 78% in gelbbraunen, glänzenden Plättchen mit Zersp. $237-238^\circ$ (aus Essigester). Alle Lösungen von 15d sind im Gegensatz zum Feststoff dunkelgrün gefärbt.

IR (KBr): CH 3000, 2950, 2906, 2854; starke Absorptionen bei 1600, 1588, 1542, 1520, 1443, 1384 (breit), 1305, 1278, 1149, 1019, 844, 751, 741 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 351nm ($\log \epsilon$ 4.38) und 625nm (2.53), Schulter bei 432nm (3.72).

UV/VIS (CHCl_3): 353nm ($\log \epsilon$ 4.39) und 624nm (2.49), Schulter bei 430nm (3.69).

UV/VIS (Dioxan): 356nm ($\log \epsilon$ 4.37) und 630nm (2.60), Schulter bei 432nm (3.77).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 27, S. 86 und Tab. 22 im Anhang

$\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$	(669.6)	Ber.	C 75.34	H 7.52	N 8.37
		Gef.	C 75.51	H 7.69	N 8.56
Mol.-Masse 668 (osmometr. in Benzol).					

N-(4,4-Dimethyl-3-phenylimino-1-tert-butyl-1-penten-1-yl)-
anilin 8e

Nach Verfahren G, Variante 2, tropft man Pinakolonanil 28 ($R^1=tC_4H_9$, $R^2=H$) zur äquimolaren Menge Lithium-diisopropylamid. Anschließend wird die Lösung 4h gerührt, mit einem Mol-äquivalent N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d versetzt und 70h zum Sieden erhitzt. Nach der Hydrolyse fällt aus Ethanol eine geringe Menge Pivalinsäure-anilid mit Schmp. $130-131^\circ$ (NMR). Ausgangs- und Nebenprodukte destillieren bei $100^\circ/10^{-3}$ Torr größtenteils ab, das verbleibende Rohöl bildet mit 70-proz. Perchlorsäure in 1-Propanol/Hexan (1:1) bei 0° das 8e-Hydrogenperchlorat; Ausbeute 26% orangerote Kristalle mit Zersp. 166° (mit eiskaltem 1-Propanol gewaschen).

IR (KBr): NH 3280; CH 3058, 2970, 2910, 2870; starke Banden bei 1596, 1569, 1550, 1496, 1480, 1449, 1442, 1400, 1371, 1363, 1115, 1091, 1066, 921, 793, 766, 750 und $688cm^{-1}$.

UV/VIS (Methanol): 445nm ($\log \epsilon$ 3.70)

^1H -NMR (DMSO- d_6): $2(CH_3)_3C$ s δ 1.28, 2-H s 5.54, arom. m 6.85 und 7.27, NH 9.72 (flach).

Das Salz liegt in der trans-Form 44a vor, nach Ablauf von 90min ist das NMR-Spektrum unverändert.

$C_{23}H_{31}N_2$]ClO ₄ (435.0) Ber.	C 63.51	H 7.18	N 6.44
Gef.	C 63.70	H 7.23	N 6.42

Die freie Base 8e entsteht durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid als gelbes, sirupöses Öl. Entfernt man aus 8e die letzten Lösungsmittelreste 10-15min lang bei $35-45^\circ/12$ Torr, so liegt in CCl₄ zu 95% die trans-Form 44a ($R^1=R^3=tC_4H_9$, $R^2=H$, $R^4=C_6H_5$) des Dianils vor. Sie gibt sich im NMR-Spektrum durch das für diese Verbindungsklasse ungewöhnlich hochliegende NH-Signal zu erkennen, während die restlichen 5% aus der CH-Form 44 ($R^1=R^3=tC_4H_9$, $R^2=H$, $R^4=C_6H_5$) bestehen. Der nahezu unstrukturierte, breite Aromatenbereich läßt auf Rotationshinderung der Phenylgruppen schließen.

^1H -NMR (CCl₄): $2(CH_3)_3C$ s δ 1.05 (etwas verbreitert), CH₂ s 3.33 (5%), NH 3.72 (flach, verschwindet bei D₂O-Zugabe), 2-H s 5.82 (95%), arom. m zentriert um 6.50 und 7.02 (beide sehr breit).

Die Tautomerisierung zugunsten der CH-Form verläuft bei 25° sehr langsam; erst nach einigen d beobachtet man die Gleichgewichts-

konzentration von etwa 80% Diimin 44 (NMR).

Erhitzt man die frisch aus dem 8e-Hydrogenperchlorat freigesetzte Base 30min auf 70-80°, so beträgt das Isomerenverhältnis trans-Form:CH-Form ebenfalls 25:75 (NMR). Dieses gelbe Öl zeigt folgende Spektren:

IR (Film): NH 3360, 3210 (breit); CH 3074, 3056, 3012, 2960, 2930, 2900, 2864; CN 1677, 1669, 1653, 1647; starke Banden bei 1591, 1497, 1476, 1460, 1443, 1413, 1389, 1362, 1315, 1240, 1224, 1199, 1167, 1099, 1070, 803, 772, 762, 746, 708 und 693cm⁻¹.

IR (CCl₄): Nahezu identisch mit obigem Spektrum; das Lösungsspektrum bleibt nach vier d unverändert.

UV/VIS (Dioxan): 231nm (log ε 4.23) und 280nm (3.65)

¹H-NMR (CCl₄): 2(CH₃)₃C s δ 1.02 (44a) neben s 1.05 (44), CH₂ s 3.35, 2-H s 5.81, arom. m zentriert um 6.55 und 7.05, beide stark strukturiert. Beide Isomere tauschen mit Deuteriumoxid die 2-ständigen Protonen bei 3.35 und 5.81 erst nach 50h aus; Hydrolyse tritt dabei nicht ein.

C ₂₃ H ₃₀ N ₂ (354.5)	Ber.	C 82.59	H 9.04	N 8.37
	Gef.	C 82.42	H 9.03	N 8.50

Keines der beiden Strukturisomeren ließ sich kristallin isolieren.

Strukturbeweis des Dianils 8e

Die Hydrolyse des 8e-Hydrogenperchlorats gelingt durch 2stdg. Sieden in konz. Salzsäure/Eisessig/Wasser (1:1:1). Man nimmt mit Wasser/Methylenchlorid auf, entsäuert mit Natriumhydrogencarbonat und fällt den Kupferkomplex des entstandenen Dipivaloylmethans 32 (R¹=R³=tC₄H₉, R²=H) aus methanolischer Kupferacetat-Lösung; Ausbeute 71%, Schmp. 196-198° (Lit. ³⁸) 197-198°).

Der Kupferkomplex liefert das Dipivaloylmethan 31 durch Schütteln mit verd. Salzsäure/Methylenchlorid zu 73%, laut IR- und NMR-Spektrum identisch mit dem authentischen Produkt ^{38,39}).

N-Phenyl-pivalimidsäure-diisopropylamid 39 (R³=tC₄H₉, R⁴=C₆H₅, X=N(iC₃H₇)₂)

Verwendet man bei der Synthese von 8e einen 30-proz. Überschuß

an Lithium-diisopropylamid oder läßt man nicht ausreichend Zeit zur Deprotonierung des Pinakolonanils, so reagiert das N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d vorzugsweise mit Lithium-diisopropylamid. Als Hauptprodukt entsteht dann das obige Amidin 39 mit Schmp. 61.5-62° (aus Hexan und 2-Propanol). IR (KBr): CH 3068, 3000, 2975, 2958, 2918, 2868; starke Banden bei 1614 (breit); 1589, 1558, 1483, 1464, 1425, 1398, 1365, 1357, 1303, 1260, 1208, 1183, 1134, 1113, 1067, 1031, 1021, 990, 873, 806, 750 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄ und Dioxan): Nur Endabsorption unter 260nm

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ d δ 1.20 mit J=6.5Hz, (CH₃)₃C s 1.22, tert. CH sept. 3.63 mit J=6.5Hz, arom. m zentriert um 6.84.

C ₁₇ H ₂₈ N ₂ (260.4)	Ber.	C 78.41	H 10.84	N 10.75
	Gef.	C 78.45	N 10.81	N 10.96
Mol.-Masse 264 (osmometr. in Benzol)				

Bis[N-(4,4-dimethyl-3-phenylimino-1-tert-butyl-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 15e

Verfahren K liefert nach Extraktion mit heißem Hexan 73% schwarzbraune Kristalle mit Zersp. 178-180° (viermal aus Hexan unter Stickstoffatmosphäre).

IR (KBr): CH 3053, 3007, 2954, 2900, 2860; starke Absorptionen bei 1590, 1528, 1500, 1476, 1443, 1373, 1360, 1354, 1289, 1189, 1154, 780, 748, 706 und 697cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 389nm (log ϵ 4.02), 655nm (2.58), Schulter bei 449nm (3.75).

UV/VIS (Dioxan) 387nm (log ϵ 4.15), 653nm (2.58), Schulter bei 446nm (3.77).

¹H-NMR: s. Abbild. 25, S. 83 und Tab. 23 im Anhang

In Cl₂CD-CDCl₂ tritt bei 80° sehr rasche Zersetzung von 15e ein; danach beobachtet man die Signale des reinen Liganden 8e.

C ₄₆ H ₅₈ N ₄ Ni (725.7)	Ber.	C 76.13	H 8.06	N 7.72
	Gef.	C 76.11	H 8.04	N 7.95
Mol.-Masse 693 (osmometr. in Benzol).				

Versuche zur Darstellung des Dianils 8e aus 5b

a) Alle Experimente, die vom entsprechenden β -Oxo-enamin 5b ausgehen, liefern nach Verfahren F bei 100° Reaktionstemp.

nur das Protonierungs- oder Alkylierungsprodukt 32 ($X=H$ oder C_2H_5). Nach Anilinzusatz und Temperaturerhöhung auf $160-190^\circ$ entstehen N-Ethyl-anilin und das Hydrogentetrafluorborat des Chinolins 34 (NMR).

b) N-(4,4-Dimethyl-3-phenylimino-1-tert-butyl-1-penten-1-yl)-dimethylamin 35

Tetrakis(dimethylamino)-titan wird aus Lithium-dimethylamid und Titanetetrachlorid hergestellt; Ausbeute 92% gelbes Öl, Sdp. $61-62^\circ/0.07\text{Torr}$ (Lit. ²²⁷) $50^\circ/0.05\text{Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS extern): CH_3 s δ 3.00 (Lit. ²²⁸): s δ 3.04 in Cyclohexan)

Mit 1.1 Moläquivalenten dieses Produkts wird das vorstehende Monoanil 5b 20h in siedendem Benzol umgesetzt. Nach wäßriger Aufarbeitung destillieren 70% zähes, gelbes 35 bei $85-90^\circ/10^{-3}\text{Torr}$.

IR (Film): CH 3070, 3055, 3020, 2960 (stark), 2920, 2900, 2862; starke Banden bei 1611, 1590, 1575, 1474, 1358, 1080, 752 und 692cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 312nm ($\log \epsilon$ 3.60), Schulter bei 397nm (3.11), in Dioxan 315nm (3.60).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ s δ 1.05, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ s 1.22, 2N-CH_3 s 2.12, 2-H s 5.03, arom. m zentriert um 6.89.

$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (286.5)	Ber.	C 79.66	H 10.56	N 9.78
	Gef.	C 79.97	H 10.55	N 9.74

35 reagiert mit Anilin bei 140° nicht, mit Anilin-hydrochlorid entsteht oberhalb von 80° wieder das Chinolin 34 (NMR).

N-(1,3-Diphenyl-3-phenylimino-1-propen-1-yl)-anilin 8f

Das Anion 41 des bekannten Acetophenon-anils 28 ($R^1=C_6H_5$, $R^2=H$) ⁷⁾ und N-Phenyl-benzimidssäure-chlorid 39 ($R^3=C_6H_5$, $X=Cl$; Abschnitt 15.7) werden nach Verfahren G, Variante 1, 64h in Ether erhitzt. Die Hydrolyse liefert 84% Rohöl, aus dem noch vorhandenes Anil 28 bei $135^\circ/10\text{Torr}$ abdestilliert.

Eine Kristallisation von 8f mißlang ebenso wie Reinigungsversuche durch Chromatographie oder Perchloratbildung. Schließlich destillierte aus dem Rohprodukt bei $195-200^\circ/4 \cdot 10^{-3}\text{Torr}$

ein rotes Öl, aus dem sich beim Erkalten feine gelbe Kristalle neben einem glasartigen Feststoff abscheiden. Beim Zerreiben erhielt ich ein gelbes Pulver mit Schmp. 62-65°.

IR (KBr): CH 3074, 3054, 3023, 2955, 2920, 2846; starke Absorptionen bei 1613, 1589, 1576, 1490, 1445, 1331, 1319, 1299, 1273, 1217, 1131, 776, 751 und 691cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): CH₂ s δ 4.80, 2-H breites s 5.52, arom. m 7.07, NH 14.48 (flach)

Wie das NMR-Spektrum zeigt, liegt neben der Hufeisenform 10 (R¹=R³=R⁴=C₆H₅, R²=H), erkennbar am NH-Signal bei δ 14.48, auch die tautomere CH-Form 44 (R¹=R³=R⁴=C₆H₅, R²=H) des Dianils 8f vor. Da die Deuterierung mit D₂O neben dem sofortigen NH-Austausch auch einen Austausch der 2-ständigen Protonen bei δ 4.80 und 5.52 bewirkt, kommt für die Zuordnung des CH₂-Signals das Amidinderivat 43 (R¹=R³=R⁴=C₆H₅, R²=H) wohl nicht in Frage.

C ₂₇ H ₂₂ N ₂ (374.5)	Ber.	C 86.60	H 5.92	N 7.48
	Gef.	C 86.18	N 6.17	N 7.36

Strukturuntersuchung des Dibenzoylmethan-dianils 8f

Hydrolyse von 8f in halbkonz. Salzsäure/Eisessig (1:1) liefert nach 2h auf dem Dampfbad und üblicher extraktiver Auftrennung 60-70% Acetophenon und Benzoesäure (jeweils IR- und NMR-Vergleich, Mischschmp. der Benzoesäure 117-120°). Das Auftreten beider Verbindungen läßt sich durch Ketonspaltung des zuerst gebildeten Dibenzoylmethans 31 (R¹=R³=C₆H₅, R²=H) erklären, doch würde auch das obige Amidin 43 zu beiden Produkten führen. Die Hauptkomponente des Neutralteils besteht nach der spektroskopischen Untersuchung wahrscheinlich aus dem als Zwischenprodukt auftretenden "Monoanil" 5 (R¹=R³=R⁴=C₆H₅, R²=H).

IR (Film): CO 1685cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): Absorptionen nur im Aromatenbereich

Die Nickelkomplexdarstellung aus 8f nach Verfahren I und K mißlang.

15.13 1,3-Diimine 9 und deren Nickelkomplexe 16

Das Dianil 9a und sein Nickelkomplex 16a sind im Anschluß an 6g beschrieben, 9b und 16b erscheinen bei 6f bzw. 13f.

3-Phenylimino-pentan 28 ($R^1 = C_2H_5$, $R^2 = CH_3$)

3-Pentanon liefert nach Verfahren C in Benzol 45% hellgelbes Azomethin mit Sdp. $97-98^\circ/11\text{Torr}$ (Lit. ⁷⁾ $117-118^\circ/25\text{Torr}$, Lit. ²²⁹⁾ $110-111^\circ/20\text{Torr}$).

IR (Film): CH 3075, 3055, 3020, 2970, 2935, 2875; CN 1658; starke Banden bei 1592, 1484, 1460, 1219, 1185, 1168, 944, 766, 710 und 690cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Syn- CH_3 t $\delta 0.95$, anti- CH_3 t 1.15, J jeweils 7.5Hz, syn- CH_2 q 2.08, anti- CH_2 q 2.37, J jeweils 7.5Hz, arom. m 6.56 und 7.09.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ (161.3)	Ber.	C 81.94	H 9.38	N 8.68
	Gef.	C 81.94	H 9.36	N 8.80

Anionisierung des 3-Phenylimino-pentans 28 ($R^1 = C_2H_5$, $R^2 = CH_3$)

Methylolithium in Ether addiert sich an die CN-Doppelbindung des Azomethins unter nahezu ausschließlicher Bildung von N-(3-Methyl-3-pentyl)-anilin, wie das NMR-Spektrum in CCl_4 (CH_3 s $\delta 1.13$) zeigt. Tropft man dagegen die Methylolithium-Lösung zu 28 in Gegenwart von 0.2 Moläquivalenten Diisopropylamin (Verfahren G, Variante 1), so werden 99% Methan frei. Zusatz von Deuteriumoxid und Destillation liefern 62% deuteriertes Anil mit Sdp. $70^\circ/10^{-3}\text{Torr}$. Laut NMR-Spektrum verringerte sich die Anzahl der CH_2 -Protonen von vier auf drei.

N-(2-Methyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilin 2c

3-Phenylimino-pentan 28 wird wie im vorangegangenen Versuch in Gegenwart von 20% Diisopropylamin deprotoniert. Nach 5tägigem Rückflußkochen mit 1.5 Moläquivalenten N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a ließen sich 38% gelbes Dianil 2c mit Sdp. $140-150^\circ/10^{-3}\text{Torr}$ isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t $\delta 1.00$ mit $J=7.5\text{Hz}$, CH_3 s 1.97, CH_2 q 2.30 mit $J=7.5\text{Hz}$, arom. m und 1-H um 7.00, NH 11.80 (sehr flach).

Das 2c-Hydrogenperchlorat kristallisiert aus der Lösung des Dianils in kaltem Ethanol bei Zugabe von 70-%-Perchlorsäure; Ausbeute 62% gelbe Nadeln, Zersp. $150-151^\circ$ (viermal aus Ethanol).

IR (KBr): NH 3314, 3270; CH 3057, 2978; starke Absorptionen bei 1641, 1593, 1582, 1542 (breit), 1500, 1483, 1450, 1300

(breit), 1233, 1204, 1157, 1119, 1097, 1063, 1039, 761, 748, 733 und 699cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 367nm ($\log \epsilon$ 4.64)

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2]$	ClO_4 (364.8) Ber.	C 59.26	H 5.80	N 7.68
	Gef.	C 59.45	H 5.74	N 7.61

Bis[N-(2-methyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']
zink(II) 16c (Zn statt Ni)

Verfahren I liefert mit entwässertem Zinkacetat in Methanol den Komplex als gelbes Öl, das mit Benzol abgetrennt wird und aus wenig Essigester kristallisiert; Ausbeute 19% hellgelbe Kristalle mit Zersp. $111-112.5^\circ$ (aus Ethanol/Essigester (2:1)).

IR (KBr): CH 3075, 3055, 3020, 2984, 2968, 2930, 2898, 2862; starke Absorptionen bei 1591, 1571, 1464, 1430, 1412, 1384, 1332, 1321, 1242, 1213, 1041, 1015, 943, 772, 760, 739, 707 und 691cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 412nm ($\log \epsilon$ 4.64)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 0.80 mit $J=7\text{Hz}$, CH_3 s 1.98, CH_2 q 2.17 mit $J=7\text{Hz}$, 2arom.H m 6.30, 8arom.H m 6.93, 1-H s 7.50.

Eine bei tetraedischem Aufbau mögliche Nichtäquivalenz in der CH_2 -Gruppe läßt sich auch durch Abkühlen auf -37° nicht nachweisen.

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Zn}$ (592.1)	Ber.	C 73.03	H 6.47	N 9.46
	Gef.	C 72.79	H 6.31	N 9.63

Bis[N-(2-methyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 16c

Die dunkelroten, glänzenden Plättchen des Komplexes werden nach Verfahren K zu 8% bereitet; Zersp. $141-141.5^\circ$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3074, 3055, 3025, 2982, 2968, 2933, 2905, 2865; starke Banden bei 1591, 1568, 1466, 1414, 1383, 1329, 1319, 1241, 1212, 1152, 1043, 1013, 773, 761, 740, 707 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 394nm ($\log \epsilon$ 4.41), Schultern bei 466nm (3.76) und 620nm (2.66).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 32, S. 100 und Tab. 24 im Anhang

$C_{36}H_{38}N_4Ni$ (585.4)	Ber.	C 73.86	H 6.54	N 9.57
	Gef.	C 73.87	H 6.58	N 9.50

4-Phenylimino-heptan 28 ($R^1=C_3H_7$, $R^2=C_2H_5$)

Das Azomethin entsteht nach Verfahren C aus 4-Heptanon in Toluol zu 61%; Sdp. 128-129°/14Torr (Lit. 7,229) 130-131°/17Torr).

IR (Film): CH 3072, 3055, 3022, 3015, 2958, 2925, 2872; CN 1650; starke Absorptionen bei 1591, 1480, 1460, 1178, 1163, 790, 740 und 690cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): Syn-CH₃ t 0.77, anti-CH₃ t 0.98, J jeweils 6.5Hz, CH₂ m zentriert um 1.50 und 2.12, arom m 6.51 und 7.05.

N-(2-Ethyl-3-phenylimino-1-hexen-1-yl)-anilin 9d

Nach Verfahren G bildet sich das Dianil 9d aus dem Anion 41 des obigen Azomethins 28 und N-Phenyl-formimidsäure-ethyl-ester 39a in 43h zu 72%. Das wenig verunreinigte Rohöl (NMR) scheidet mit 70-proz. Perchlorsäure in 1-Propanol das gelbe 9d-Hydrogenperchlorat ab; Ausbeute 69% mit Zersp. 145-146° (aus Ethanol).

IR (KBr): NH 3354, 3268, 3170; CH 3090, 3040, 2959, 2924, 2865; starke Banden bei 1633, 1587, 1543, 1498, 1482, 1471, 1455, 1298, 1224, 1207, 1140, 1116, 1078, 758, 700 und 688cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 365nm (log ε 4.64)

$C_{20}H_{25}N_2ClO_4$ (392.9)	Ber.	C 61.14	H 6.41	N 7.13
	Gef.	C 61.37	H 6.47	N 7.32

Aus dem Perchlorat entsteht die nunmehr fast reine Base mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid als hellbraunes Öl.

IR (Film): NH 3310 (breit); CH 3050, 3020, 2960, 2926, 2869; CN 1643; starke Absorptionen bei 1598, 1540, 1500, 1301, 1264, 748 und 693cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): δ'CH₃ t 0.82, γ'CH₃ t 1.17, J jeweils 7Hz, γ'CH₂ 1.33 (sehr breit), β'CH₂ t 2.30 mit J=7Hz, βCH₂ q 2.35 mit J=7Hz, arom. m und 1-H um 7.00; NH 11.80 (sehr breit).

$C_{20}H_{24}N_2$ (292.4)	Ber.	C 82.15	H 8.27	N 9.58
	Gef.	C 81.59	H 8-26	N 9.83

Bis[N-(2-ethyl-3-phenylimino-1-hexen-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 16d

Der Nickelkomplex fällt nach Verfahren K bei Extraktion mit heißem Hexan zu 28% in schwarzroten Quadern mit Zersp. 81-81.5° (aus Ethanol) an.

IR (KBr): CH 3055, 3020, 2960, 2920, 2864; starke Banden bei 1590, 1564, 1457, 1428, 1419, 1337, 1319, 1220, 1210, 1056, 759, 751 und 693cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 395nm (log ε 4.40), Schultern bei 466nm (3.77) und 618nm (2.71).

¹H-NMR: s. Abbild. 33, S. 101 und Tab. 25 im Anhang

C ₄₀ H ₄₆ N ₄ Ni (641.6)	Ber.	C 74.89	H 7.23	N 8.73
	Gef.	C 74.64	H 7.03	N 8.98

6-Phenylimino-undecan 28 (R¹=C₅H₁₁, R²=C₄H₉)

Das bislang unbekannte Azomethin entsteht nach Verfahren C aus 6-Undecanon in Xylol zu 76%; hellgelbes Öl mit Sdp. 164-166°/10Torr bzw. 102°/3.10⁻²Torr.

IR (Film): CH 3066, 3050, 3018, 2950 (stark); 2925 (stark), 2865, 2852; CN 1653; starke Banden bei 1592, 1483, 1464, 1454, 1162, 1067, 743 und 693cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): Schulter bei 288nm (log ε 3.27)

¹H-NMR (CCl₄): Alkyl-m zentriert um δ 1.20, syn-CH₂ und anti-CH₂ m um 2.20, arom. m 6.5 und 7.07.

C ₁₇ H ₂₇ N (245.4)	Ber.	C 83.20	H 11.09	N 5.71
	Gef.	C 83.36	H 10.96	N 5.65

N-(2-Butyl-3-phenylimino-1-octen-1-yl)-anilin 9e

9e bildet sich nach Verfahren G, Variante 1, aus dem Anion 41 des obigen Anils und N-Phenylformimidsäure-ethylester 39a. Nach 51h Reaktionszeit wird hydrolysiert und nicht umgesetzte Ausgangsprodukte i. Hochvak. bis 100°/10⁻³Torr abdestilliert; Ausbeute 70% orangerotes Öl, aus dem sich in Ethanol noch geringe Mengen N,N'-Diphenyl-Formamidin abscheiden (NMR, Schmp. 137°, Lit.²³⁰) 138-139°). Anschließend ist das Dianil analytisch rein.

IR (Film): NH ca. 3300 (sehr breit); CH 3054, 3020, 2952 (stark), 2926 (stark), 2870, 2854; CN 1641; starke Absorptionen

bei 1600, 1584, 1540, 1502, 1483, 1465, 1377, 1300, 1263, 1220, 1205, 1170, 748 und 695cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 328nm ($\log \epsilon$ 4.14), Schulter bei 361nm (4.04).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Alkyl-m δ 1.13 (sehr breit), 2- CH_2 m 2.27, arom. m und 1-H zentriert um 7.00, NH 12.10 (breit).

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2$ (348.5)	Ber.	C 82.71	H 9.25	N 8.04
	Gef.	C 82.52	H 8.98	N 8.32

Der Nickelkomplex 16e des Dianils 9e lässt sich nach Verfahren K nicht rein darstellen.

2-Chlor-3-formyl-2-penten 49 ($\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$)

Die noch nicht beschriebene Titelverbindung wird nach Verfahren H aus 2-Pentanon zu 32% hergestellt; Sdp. $55-57^\circ/11\text{Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 0.90 (E- und Z-Form), CH_2 q 2.32 (Z) und q 2.44 (E), J jeweils 7Hz, beide q sind teilweise verdeckt; CH_3 s 2.40 (Z) und s 2.62 (E), Formyl-H s 7.38 (E) und 7.53 (Z).

Das Isomerenverhältnis Z:E beträgt 70:30 (Lit. ²³¹) für 49 mit $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ 69:31).

N-(2-Ethyl-3-methylimino-1-buten-1-yl)-methylamin 9f

Verfahren H liefert aus 2-Chlor-3-formyl-2-penten und 2.5 Mol-äquivalenten einer 10M Lösung von Methylamin in Ethanol/Benzol (1:1) öliges 9f-Hydrochlorid, das über Nacht kristallisiert; Ausbeute 64% farblose Plättchen mit Schmp. $171-173^\circ$. Infolge seiner Hydrolysetendenz lässt sich das Präparat nicht analytisch rein gewinnen. Die freie Base 9f entsteht aus dem Hydrochlorid in 82-proz. Ausbeute als rotbraunes Öl. Auch durch Hydrolyse des nachstehenden Nickelkomplexes mit eiskalter 0.5N Salzsäure war eine Reindarstellung nicht möglich; Sdp. $110-120^\circ/12\text{Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 0.95 mit $J=7\text{Hz}$, CH_3 s 1.90, CH_2 q 2.10 mit $J=7\text{Hz}$, N- CH_3 s 2.90, N- CH_3 s 3.18 (Verbreiterung durch unaufgelöste Fernkopplung mit 1-H), 1-H 7.38, NH ca. 10.0 (flach).

Bis[N-(2-ethyl-3-methylimino-1-buten-1-yl)-methylaminato-N,N']nickel(II) 16f

Der noch unbekannte, sehr zersetzliche Komplex entsteht nach Verfahren J (2 d bei 25° in absol. Ethanol) in rubinroten Kristallen zu 17%; Zersp. 100-103° (zweimal aus wenig Ethanol unter Stickstoffatmosphäre rasch umgelöst).

IR (KBr): CH 2953, 2922, 2882, 2860, 2820, 2780; starke Absorptionen bei 1577, 1466, 1428, 1386, 1338, 1320, 1240, 1112, 1027 und 920cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): Schultern bei 322nm (log ε 3.56), 348nm (3.45), 477nm (2.56) und 590nm (1.84).

Die molaren Extinktionen sind wegen Zersetzung unzuverlässig.

¹H-NMR: s. Abbild. 38, S. 113 und Tab. 26 im Anhang

C ₁₆ H ₃₀ N ₄ Ni (337.1)	Ber.	C 57.00	H 8.97	N 16.62
	Gef.	C 57.04	H 9.05	N 16.41

N-(2-Ethyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilin 9g

Setzt man 2-Chlor-3-formyl-2-penten 49 nach Verfahren H mit ethanolischer Anilinlösung um, so bilden sich nach 19h Rühren 96% öliges 9g-Hydrochlorid. Die mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid freigesetzte Base (113mmol) bleibt ebenfalls ölig, doch fällt bei langsamem Zutropfen von 25ml (175mmol) 70-proz. Perchlorsäure in 25ml Ethanol bei 0° das 9g-Hydrogenperchlorat in gelben Kristallen aus; Ausbeute 43% mit Zersp. 164-166° (aus viel absol. Ethanol).

IR (KBr): NH 3290 (scharf), 3250; CH 2985, 2930 (breit); starke Absorptionen bei 1634, 1589, 1542, 1482, 1314, 1296, 1280, 1208, 1120, 1090, 1069, 1060, 753, 694 und 685cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 364nm (log ε 4.66)

C ₁₈ H ₂₁ N ₂ ClO ₄ (364.8)	Ber.	C 59.26	H 5.80	N 7.68
	Gef.	C 59.33	H 5.79	N 7.72

Die freie Base 9g entsteht aus dem Hydrogenperchlorat als NMR-reines, hellgelbes Öl.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.12 mit J=7Hz, CH₃ s 1.92, CH₂ q 2.30 mit J=7Hz, arom. m 6.97, NH 12.10 (breit).

Bis[N-(2-ethyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 16g

Nach Verfahren I gewinnt man aus dem 9g-Hydrogenperchlorat 7.9% schwarzen Komplex mit Zersp. 153.5-155° (aus Essigester/Ethanol (1:1)).

IR (KBr): 3052, 3020, 2958, 2950, 2922, 2860; starke Banden bei 1592, 1569, 1484, 1458, 1438, 1407, 1332, 1320, 1269, 1217, 1200, 1172, 945, 761, 743 und 696cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 393nm (log ε 4.37), Schulter bei 630nm (2.72).

UV/VIS (Dioxan): 391.5nm (log ε 4.45), Schulter bei 625nm (2.74).

¹H-NMR: s. Abbild. 34, S. 102 und Tab. 27 im Anhang

C ₃₆ H ₃₈ N ₄ Ni (585.4)	Ber.	C 73.86	H 6.54	N 9.57
	Gef.	C 73.84	H 6.53	N 9.75
Mol.-Masse 575 (osmometr. in Benzol)				

1-Phenoxy-2-propanon 24 (R=O-C₆H₅)

Das Keton wird nach einer Patentvorschrift aus Kaliumphenolat und Chloraceton bereitet; Ausbeute 76% schwarzes Öl mit Sdp. 115-120°/12Torr (Lit. ²³²) 140-145°/42Torr).

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.08, CH₂ s 4.38, arom m 6.98.

1-Phenoxy-2-propanon-diethylacetal 26 (R=O-C₆H₅)

Nach Verfahren D entsteht das farblose Acetal aus dem obigen Keton zu 67%; Sdp. 79°/5.10⁻³Torr (Lit. ²³³) Sdp. 255°).

¹H-NMR (CCl₄): 2CH₃ t δ 1.13 mit J=7Hz, CH₃ s 1.42, 2CH₂ q 3.48 mit J=7Hz, CH₂ s 3.82, arom. m um 7.0.

2-Cyano-1-phenoxy-2-phenylamino-propan 27 (R²=O-C₆H₅)

Das α-Anilino-nitril 27 bildet sich nach Verfahren E aus dem Acetal 26 (R²=O-C₆H₅) in Gegenwart von einem Moläquivalent Wasser; Ausbeute 69% farblose Kristalle mit Schmp. 59.5-60.5° (zweimal aus Hexan/Benzol 3:1; als Solvens bewährt sich auch Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3364 (scharf); CH 3100, 3063, 3025, 2964, 2935, 2880; CN 2226; starke Absorptionen bei 1598, 1497, 1462, 1290, 1254, 1228, 1172, 1046, 756, 717 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 270nm (log ε 3.38) und 276nm (3.40), Schultern

bei 265nm (3.25) und 315nm (3.16).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.67, NH 3.92 (breit, verschwindet mit D_2O), CH_2 s 3.98, arom. m 6.78.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (252.3)	Ber.	C 76.16	H 6.39	N 11.10
	Gef.	C 76.10	H 6.34	N 11.16

1-Phenoxy-2-phenylimino-propan 25 ($\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$)

Nach Verfahren E wird das Azomethin aus dem α -Anilino-nitril 27 ($\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$) zu 93% bereitet; farblose, feine Nadeln mit Schmp. 76-77.5° (aus Hexan).

IR (KBr): Zusätzlich zum Lösungsspektrum Banden bei 798, 748, 743, 697 und 683cm^{-1} .

IR (CCl_4): CH 3075, 3062, 3028, 2950, 2920, 2845; CN 1663; starke Absorptionen bei 1598, 1587, 1492, 1446, 1366, 1300, 1288, 1259, 1232, 1170, 1077, 1069, 1048, 1005, 899 und 882cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 271nm (log ϵ 3.60) und 278nm (3.58)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.82 (E-Form) und s 2.20 (Z-Form), CH_2 s 4.32 (Z) und s 4.60 (E), arom. m zentriert um 6.87.

In der frisch bereiteten Lösung liegt das Azomethin zu 85% in der E-Form vor, nach 17h zeigt die Lösung infolge Zersetzung ein wesentlich kompliziertes Spektrum. Möglicherweise ist auch Tautomerisierung zum Enamin eingetreten (olefin. s δ 4.97).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.3)	Ber.	C 79.97	H 6.71	N 6.22
	Gef.	C 80.11	H 6.60	N 6.28

Syntheseversuche des obigen Azomethins aus Anilin und Keton 24 ($\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$; Verfahren C) oder Acetal 26 ($\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$; Verfahren D) führten nur zu Harzen.

N-(2-Phenoxy-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilin 9h

Das Anion 41 des 1-Phenoxy-2-phenylimino-propans 25 wird mit N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a nach Verfahren G 75h zum Sieden erhitzt. Das erhaltene Öl kristallisiert aus wenig Ethanol; Ausbeute 51% blaßgelbe Nadeln mit Schmp. 115-116° (aus 1-Propanol).

IR (KBr): NH 3398 (scharf); CH 3106, 3046, 3020, 2954; CN 1658; Absorptionen bei 1596, 1578, 1502, 1483, 1477, 1270, 1213,

1163, 1151, 1085, 1069, 748, 696 und 684cm^{-1} .

IR (CCl_4): NH 3410 (schwach); 3150 (breit); CH 3050, 3020, 2960, 2920; CN 1654; starke Banden bei 1597, 1547, 1500, 1487, 1300, 1270, 1217, 1194, 1159, 1137, 1123, 692 und 687cm^{-1} .

IR (CDCl_3): Zusätzliche Banden bei 1547, 1194 und 1137cm^{-1} , von denen die erstere nach sechs d geringfügig zunimmt, während die anderen beiden nahezu ganz verschwunden sind.

Deutlichere Unterschiede zeigen die Elektronenspektren:

UV/VIS (CCl_4): 370nm ($\log \epsilon 4.27$), Hufeisenform 10 ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$). Das Absorptionsmaximum bleibt nach 23h unverändert, die molare Extinktion nimmt geringfügig ab ($\log \epsilon 4.16$).

UV/VIS (Dioxan): 335.5nm ($\log \epsilon 4.39$), trans-Form 44a. Nach 26h weist das Spektrum neben dem Maximum bei 340nm ($\log 4.30$) eine Schulter bei 369nm (4.21) auf.

UV/VIS (Methanol): 339nm ($\log \epsilon 4.50$), trans-Form 44a.

^1H -NMR (CCl_4): CH_3 s $\delta 1.78$ und s 1.83 (Intensität 1:10), arom. m und 1-H zentriert um 6.97, NH 11.17 (breit; bei -20° spaltet das Signal zum Dublett mit $J=8\text{Hz}$ auf).

^1H -NMR (CDCl_3): CH_3 s $\delta 1.88$, arom. m zentriert um 7.10, 1-H s 7.12, NH 11.0 (sehr breit).

In den obigen Solventien zeigen die NMR-Spektren von 9h die Hufeisenform 10 (NH-Signal), in CCl_4 sind zusätzlich noch etwa 10% eines zweiten Konformeren zu erkennen (CH_3 s $\delta 1.78$, vgl. IR-Spektren). Auch in CDCl_3 tritt bei -20° ein neues Konformeres - vermutlich die trans-Form 44a - mit etwa 25% auf (CH_3 s $\delta 1.98$), dessen Anteil sich bei -61.5° auf ca. 35% vergrößert; gleichzeitig spaltet das zuvor breite NH-Signal zum Dublett mit $J=10.5\text{Hz}$ auf. Bei Einstrahlung im Aromatengebiet ($\delta 7.22$) bricht die NH-Aufspaltung zusammen; offenbar koppelt 1-H mit NH, wenn der intermolekulare Austausch beim Abkühlen genügend langsam erfolgt. Diese Änderungen sind reversibel.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (328.4)	Ber.	C 80.46	H 6.14	N 8.53
	Gef.	C 80.30	H 6.27	N 8.58

Das 9h-Hydrogenperchlorat wird aus der öligen Base mit 70-proz. Perchlorsäure in 1-Propanol bereitet; Ausbeute 45% gelbe Kristalle, Zersp. $184-185^\circ$ (mit Ethanol gewaschen).

IR (KBr): NH 3372, 3292, 3238 (breit); CH 3054; starke Absorptionen bei 1646, 1587, 1553, 1482, 1449, 1296, 1278, 1203, 1192, 1084 (breit), 767, 758, 698 und 689cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 373nm ($\log \epsilon$ 4.64)

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$	ClO_4 (428.9)	Ber.	C 61.61	H 4.94	N 6.53
		Gef.	C 61.26	H 5.13	N 6.39

Umlösen des 9h-Hydrogenperchlorats in Ethanol erniedrigt den Zersp. und verschlechtert die Analysenwerte; es ist anzunehmen, daß dabei teilweise Ringschluß zum Chinolin 33 ($\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3=\text{H}$) eintritt.

Bis[N-(2-phenoxy-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N']
zink(II) 16h (Zn statt Ni)

Der Zinkkomplex bildet sich nach Verfahren K mit Bis(tetraethylammonium)-tetrabromo-zinkat(II) (Abschnitt 15.8) zu 56%; gelbe Kristalle mit Zersp. $171.5-172.5^\circ$ (dreimal aus Ethanol/Essigester (1:1)).

IR (KBr): CH 3054, 3022; starke Absorptionen bei 1580, 1480, 1457, 1408, 1317, 1213, 1194, 1160, 1121, 991, 752, 701 und 693cm^{-1} .

IR (CCl_4): Oberhalb 1200cm^{-1} identisch

UV/VIS: In CCl_4 419.5nm ($\log \epsilon$ 4.68), in Dioxan 418nm (4.73).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.73, N-ärom. m 6.82, O-ärom. pseudo-s 7.02, 1-H 7.62.

Das Spektrum bleibt bei -20° unverändert.

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ (720.2)	Ber.	C 73.38	H 5.32	N 7.78
	Gef.	C 73.16	H 5.03	N 7.66

Bis[N-(3-phenylimino-2-phenoxy-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 16h

Verfahren K liefert den Nickelkomplex nach Extraktion mit heißem Ethanol zu 42% in schwarzvioletten Nadeln; Zersp. $164-165^\circ$ (zweimal aus Ethanol/Essigester (1:1)).

IR (KBr): CH 3054, 3022, 2934, 2860; starke Absorptionen bei 1595, 1576, 1486, 1460, 1443, 1402, 1310 (breit), 1253, 1212, 1193, 1161, 1126, 747 und 692cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 400nm ($\log \epsilon$ 4.30), Schulter bei 480nm (3.56).

UV/VIS (Dioxan): 400nm (log ϵ 4.45), Schulter bei 480nm (3.65).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 51, S. 146 und Tab. 28 im Anhang

$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$ (713.5) Ber. C 74.07 H 5.37 N 7.85

Gef. C 73.92 H 5.45 N 7.78

N-(1-Methyl-2-phenoxy-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilin 10
($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$)

Anders als bei der Synthese von 9h wird hier das Anion 41 des 1-Phenoxy-2-phenylimino-propans 25 mit N-phenyl-acetimid-säure-ethylester 39b 90h zum Sieden erhitzt. Nach der Hydrolyse bleibt ein Öl, das nur den Imidester erkennen läßt (NMR). Ausschlaggebend für das Scheitern der Synthese sind wohl die allmähliche Zersetzung des Azomethins 25 ($\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$) und die gegenüber 39a geringere Elektrophilie von 39b.

15.14 1,3-Diimine 10 und deren Nickelkomplexe 17

N-(1-Methyl-3-methylimino-2-phenyl-1-buten-1-yl)-methyl-
amin 10a

Das β -Oxo-enamin 5e wird nach Verfahren F, Variante, zum öli-gen 10a-Hydrogentetrafluorborat umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2CH_3 s δ 2,23, 2N-CH_3 s 2.98, 2NH 6.70, arom. m 7.22.

Aus dem noch unreinen Salz entsteht mit verd. Natronlauge/Methylenchlorid die freie Base 10a als gelbes Öl zu 78% (bezogen auf 5e). Zweimaliges Umlösen aus Ethanol bei -20° liefert farblose Kristalle mit Schmp. 51-52 $^\circ$.

IR (KBr): CH 3068, 3040, 3015, 2940, 2900 (breit), 2848, 2800; starke Absorptionen bei 1608, 1543, 1436, 1408, 1356, 1269, 761 und 702 cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 326.5nm (log ϵ 4.11)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_3 s δ 1.57, 2N-CH_3 s 3.00, arom. m 7.08, NH 11.33 (sehr flach).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85

Gef. C 77.36 H 9.10 N 13.90

Bis[N-(1-methyl-3-methylimino-2-phenyl-1-buten-1-yl)-methylaminato-N,N']nickel(II) 17a

Die Synthese dieses besonders hydrolyseempfindlichen Komplexes gelingt nach Verfahren J. Als Base eignet sich frisch bereitete Kalium-tert-butylatlösung, in der man Diimin und Nickelsalz 90min bei 70° rührt. Extraktion mit kaltem, absol. Benzol liefert 56% dunkelrote Kristalle mit Zersp. 173-175°.

IR (KBr): CH 3058, 3037, 3012, 2954, 2890, 2854, 2794; starke Absorptionen bei 1533, 1346, 1142, 1057, 911, 769, 704 und 698cm⁻¹.

UV/VIS: In absol. CCl₄ und Dioxan sofortige Zersetzung.

¹H-NMR: s. Abbild. 28, S. 87 und Tab. 29 im Anhang

C ₂₆ H ₃₄ N ₄ Ni (461.3)	Ber.	C 67.70	H 7.43	N 12.15
	Gef.	C 67.07	H 7.34	N 12.18

1-Phenyl-2-phenylimino-propan 25 (R=C₆H₅)

1-Phenyl-2-propanon und Anilin in Benzol werden nach Verfahren C zum noch nicht beschriebenen Anil 25 (R=C₆H₅) umgesetzt. Nach 16h Reaktionszeit erhielt ich 84% blaßgelbes Öl mit Sdp. 120-125°/10⁻⁴Torr.

IR (Film): CH 3040, 3010, 2940; CN 1660; starke Absorptionen bei 1590, 1490, 1480, 1450, 1360, 1245, 1072, 797, 757, 734 und 697cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): Schulter bei 333nm (log ε 2.81)

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.63 (Z-Form) und s 1.98 (E-Form), CH₂ s 3.40 (E) und s 3.64 (Z), arom. m um 7.09 und s 7.25.

Die NMR-Intensitäten zeigen E- und Z-Form im Verhältnis 70:30.

C ₁₅ H ₁₅ N (209.3)	Ber.	C 86.08	H 7.23	N 6.69
	Gef.	C 85.88	H 7.30	N 6.74

Anion 41 des 1-Phenyl-2-phenylimino-propans 25 (R=C₆H₅)

Rührt man 25 (R=C₆H₅) mit zwei Moläquivalenten Butyllithium in Ether 5h bei Raumtemp., so tritt zwar Deprotonierung, aber keine Addition an die CN-Doppelbindung ein. Die tiefrote Farbe des Anions 41 bleibt tagelang unverändert. Nach Entfärbung mit Deuteriumoxid und Zugabe von Natriumsulfat gewinnt man

das einfach deuterierte Anil 25 ($R=C_6H_5$) durch Destillation. Im NMR-Spektrum hat sich die Gesamtintensität des CH_2 -Signals auf 1.3 verringert, während die Intensität der Methylprotonen und das E/Z-Verhältnis unverändert blieben. Die H/D-Kopplung ist nicht aufgelöst.

Methylolithium addiert sich ebenfalls nicht an die CN-Doppelbindung. Da es außerdem durch die Methanfreisetzung eine bessere Kontrolle über die Anionenbildung 41 erlaubt, ist es Butyllithium vorzuziehen (Verfahren G).

N-(1-Methyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilin 10b

Nach Verfahren G wird das Anion 41 des 1-Phenyl-2-phenyliminopropan 25 ($R=C_6H_5$) mit N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b 26h zur Reaktion gebracht. Nicht umgesetzte Reaktionskomponenten destillieren bis $150^\circ/10^{-3}$ Torr ab, aus dem öligen Rückstand kristallisiert 10b in hellgelben Nadeln zu 71%; Schmp. $108.5-109.5^\circ$ (viermal aus Petrolether).

^1H -NMR (CCl_4): $2CH_3$ s δ 1.68, N-arom. m zentriert um 7.06, C-arom. pseudo-s 7.23, NH 13.8 (flach).

$C_{23}H_{22}N_2$ (326.4)	Ber.	C 84.63	H 6.79	N 8.58
	Gef.	C 84.38	H 6.78	N 8.45

Mit N-Phenyl-acetimidssäure-chlorid 39 ($R^3=CH_3$, $R^4=C_6H_5$, $X=Cl$; Abschnitt 15.7) anstelle des Imidesters 39b gelingt die Synthese nicht.

Bis[N-(1-methyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 17b

Der Komplex fällt nach Verfahren K zu 25% in schwarzgrünen Kristallen an; Zersp. 182° (dreimal aus Ethanol).

IR (KBr): $\bar{\nu}$ 3020, 3000, 2990, 2900; starke Absorptionen bei 1585, 1530, 1480, 1415, 1340 (breit), 1203, 757 und $694cm^{-1}$.

UV/VIS (Chloroform): 370nm ($\log \epsilon$ 4.23) und 621nm (2.78), Schulter bei 438nm (3.75)

UV/VIS (Dioxan): 366nm ($\log \epsilon$ 4.24) und 614nm (2.77), Schulter bei 439nm (3.73).

^1H -NMR: s. Abbild. 10, S. 58 und Tab. 30 im Anhang

$C_{46}H_{42}N_4Ni$ (709.6)	Ber.	C 77.86	H 5.97	N 7.90
	Gef.	C 77.92	H 5.87	N 8.11

N-(2-Phenyl-3-phenylimino-1-tert-butyl-1-buten-1-yl)-anilin 10c

Das Anion 41 des 1-Phenyl-2-phenylimino-propans 25 ($R=C_6H_5$) und N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d werden nach Verfahren G 24h zum Rückfluß erhitzt. Aus der erkalteten Lösung läßt sich das gebildete Lithiumchlorid quantitativ abfiltrieren, der Eindampfrückstand ist ein gelbrotes Öl (95%). Laut NMR-Spektrum enthält es keine Ausgangskomponenten mehr und besteht aus CH-Form 44 und trans-Form 44a des Dianils 10c im Verhältnis 1:4.

- a) Eine Hälfte des obigen Isomerengemisches scheidet aus hochsiedendem Petrolether die reine trans-Form 44a ab; Ausbeute 35% blaßgelbe Kristalle mit Schmp. $102-103,5^{\circ}$ (dreimal aus Petrolether).

IR (CCl_4): NH 3400; CH 3075, 3055, 3018, 2970, 2955, 2920, 2895, 2860; starke Banden bei 1613, 1599, 1590, 1492, 1472 und $1303cm^{-1}$.

IR (Dioxan): NH 3320, 1615, 1599 und $1590cm^{-1}$.

^1H -NMR (CCl_4): $(CH_3)_3C$ s $\delta 1.17$, CH_3 etwas verbreitetes s 1.62; NH 5.40 (verbreitet), arom. m 6.52 und 7.09.

Die trans-Form 44a erkennt man im NMR-Spektrum an dem bei relativ hoher Feldstärke auftretenden NH-Signal ($\delta 5.40$), das bei Zugabe eines Tropfens Deuteriumoxid sofort verschwindet. Außerdem fehlt die typische IR-Absorption der Iminogruppe um $1650cm^{-1}$ (s. unten). Verglichen mit den β -Oxo-enaminen 5 ²⁰⁹ stimmen die IR-Schwingungen bei 3400 und $3320cm^{-1}$ mit der freien bzw. assoziierten NH-Gruppe der acyclischen trans-Konfiguration in 5 überein.

$C_{26}H_{28}N_2$ (368.5)	Ber.	C 84.74	H 7.66	N 7.60
	Gef.	C 84.82	H 7.72	N 7.57

- b) Die zweite Hälfte des Isomerengemisches wird in Ether gelöst und dreimal mit verd. Natronlauge geschüttelt. Anschließend hat sich das Verhältnis von CH-Form 44 und trans-Form 44a mit 2:1 zugunsten der CH-Form eingestellt. In Petrolether scheidet sich nun die reine CH-Form 44 ab; Schmp. $93-95^{\circ}$ (zweimal aus Ethanol bei -10°).

IR (CCl_4): Bei sofortiger Aufnahme kein NH; CH 3078, 3060,

3025, 2958, 2922, 2900, 2860; CN 1675, 1662; starke Absorptionen bei 1591, 1482, 1363, 1165 und 693cm^{-1} .

IR (Cyclohexan): CN 1674, 1663cm^{-1} .

IR (Dioxan): Bei sofortiger Aufnahme kein NH; CN 1674, 1661; scharfe Absorptionen bei 1591cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ s δ 1.27, CH_3 s 1.65, 2-H s 5.03, arom. m 6.40 und 6.95.

c) Umlagerung der CH-Form 44 in die trans-Form 44a des Dianils
10c

Wie unter b) beschrieben, genügt schon der Kontakt mit Wasser oder das Umlösen aus Ethanol, um die trans-Form 44a in die CH-Form 44 überzuführen. Die Tautomerisierung in umgekehrter Richtung 44 $\rightarrow$ 44a findet in weniger polaren Solventien statt. Sie verläuft in verdünnter ca. 0.02M CCl_4 -Lösung binnen weniger min. Laut IR-Spektrum erscheint die NH-Schwingung um 3400cm^{-1} , während die CN-Bande abnimmt. Ein Rest von rund 15% Diimin 44 bleibt über 84h dann praktisch unverändert.

In der wesentlich konzentrierteren, etwa 0.5M CCl_4 -Lösung der NMR-Probe erfolgt die Isomerisierung dagegen außerordentlich langsam. Nach 3h sind aus der reinen CH-Form 44 nur 12% 44a entstanden, nach 32h 47%. Erst nach weiteren 2h Erwärmen auf 70° resultiert das Gleichgewichtsgemisch mit ca. 85% trans-Form 44a, das auch nach Auflösen der kristallinen trans-Form 44a sowie im IR-Lösungsspektrum mit CCl_4 gefunden wird. Andere Produkte bilden sich unter diesen Bedingungen nicht.

Eine noch viel langsamere Tautomerisierung erkennt man am IR-Spektrum der CH-Form 44 in Cyclohexan, dessen charakteristische CN-Absorptionen bei 1674 und 1663cm^{-1} auch nach 23h kaum abnehmen. In Dioxan ist dagegen die Gleichgewichtslage mit der dominierenden trans-Form 44a schon nach 15min erreicht (IR-Spektrum, NH bei 3320cm^{-1}).

d) Keines der beiden Tautomeren reagiert nach Verfahren K zum Nickelkomplex.

2-(3,5-Dimethylphenylimino)-1-phenyl-propan 40 ($R^1=CH_3$, $R^2=C_6H_5$, $R^4=C_6H_3(mCH_3)_2$)

1-Phenyl-2-propanon und 3,5-Dimethylanilin liefern nach Verfahren C in Xylol das blaßgelbe Azomethin zu 22%; Sdp. 114-115°/4·10⁻³Torr.

IR (Film): CH 3079, 3057, 3028, 2946, 2914, 2858; CN 1660; starke Absorptionen bei 1600, 1591, 1493, 1451, 1362, 1239, 845, 745, 737, 714, 698 und 664cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 285nm (log ε 3.31)

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.62 (E-Form) und s 1.95 (Z-Form), 2CH₃ s 2.22, CH₂ s 3.38 (Z) und s 3.58 (E), NoH s 6.28 (E) und s 6.35 (Z), NpH s 6.58, arom. m 7.15.

C ₁₇ H ₁₉ N (237.3)	Ber.	C 86.03	H 8.07	N 5.90
	Gef.	C 86.26	H 8.18	N 5.98

N-[1-Methyl-3-(3,5-dimethylphenylimino)-2-phenyl-1-buten-1-yl]-3,5-dimethylanilin 10d

Nach Verfahren G werden das Anion 41 des obigen Azomethins 40 und N-(3,5-Dimethylphenyl)-acetimidsäure-ethylester 39 ($R^3=CH_3$, $R^4=C_6H_3(mCH_3)_2$, X=OC₂H₅; Abschnitt 15.7) vier d zur Reaktion gebracht.

Das Dianil kristallisiert aus dem Rohöl durch Anreiben mit 2-Propanol; Ausbeute 56% hellgelbe Nadeln mit Schmp. 144.5-145.5° (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3055, 3022, 2978, 2954, 2915, 2854; starke Banden bei 1589, 1541, 1464, 1436, 1426, 1277, 836, 707 und 690cm⁻¹.

UV/VIS: In CCl₄ 357nm (log ε 4.28), in Dioxan 355nm (4.32).

¹H-NMR (CCl₄): 2CH₃ s δ 1.68, 4mCH₃ s 2.25, N-arom. pseudo-s 6.53, C-arom. pseudo-s 7.22, NH 13.63 (flach).

C ₂₇ H ₃₀ N ₂ (382.6)	Ber.	C 84.77	H 7.90	N 7.32
	Gef.	C 84.65	H 7.86	N 7.50
Mol.-Masse 379 (osmometr. in Benzol)				

Bis{N-[1-methyl-3-(3,5-dimethylphenylimino)-2-phenyl-1-buten-1-yl]-3,5-dimethylanilinato-N,N'}nickel(II) 17d

Nach Verfahren K isoliert man 87% grasgrüne Nadeln mit Zersp. 301-302° (aus Essigester).

IR (KBr): CH 3066, 3048, 3014, 2965, 2913, 2856; starke Absorptionen bei 1600, 1586, 1533, 1434, 1366, 1347, 1291, 1151, 850, 842, 701 und 694cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 361nm ($\log \epsilon$ 4.24) und 632nm (2.86)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 26, S. 85 und Tab. 31 im Anhang

$\text{C}_{54}\text{H}_{58}\text{N}_4\text{Ni}$ (821.8)	Ber.	C 78.93	H 7.11	N 6.82
	Gef.	C 78.95	H 7.06	N 6.86
Mol.-Masse 787 (osmometr. in Benzol)				

1-Phenyl-2-phenylimino-butan 40 ($\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$)

Aus 1-Phenyl-2-butanon wird das hellgelbe Azomethin nach Verfahren C zu 48% bereitet; Sdp. $101^\circ/10^{-3}\text{Torr}$.

IR (Film): CH 3074, 3054, 3023, 2968, 2930, 2905 und 2867; CN 1653; starke Absorptionen bei 1592, 1491, 1483, 1450, 752, 719 und 694cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 284nm ($\log \epsilon$ 3.57)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 0.92 (E-Form) und t 1.10 (Z-Form), J jeweils 7Hz, CH_2 q 2.03 (E) und q 2.27 (Z), J jeweils 7Hz, CH_2 s 3.42 (Z) und s 3.65 (E), arom. m 6.65 und 7.12.

Im Gegensatz zum 1-Phenyl-2-phenylimino-propan überwiegt hier die Z-Form mit 68%, da die Ethylgruppe einen größeren Raumbedarf als der Benzylrest hat.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ (223.3)	Ber.	C 86.06	H 7.67	N 6.27
	Gef.	C 85.74	H 7.56	N 6.37

Anion 41 des 1-Phenyl-2-phenylimino-butans 40

Methylolithium setzt aus etherischer Lösung des obigen Azomethins ein Moläquivalent Methan frei. Man deutert mit überschüssigem Deuteriumoxid und trocknet mit Magnesiumsulfat. Die zurückerhaltene Schiffbase zeigt ein NMR-Spektrum, bei dem lediglich die Intensität der Benzylprotonen auf 1.26 zurückging, während alle anderen Absorptionen und Aufspaltungsmuster unverändert blieben. Addition von Methylolithium an die CN-Doppelbindung fand also nicht statt. Die H/D-Kopplung bleibt auch bei starker Dehnung unaufgelöst.

N-(1-Ethyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilin 10e

Das Anion 41 des obigen Azomethins 40 ($\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$)

wird nach Verfahren G mit N-Phenyl-propionimidsäure-ethylester 39c 95h erhitzt. Nach Abziehen der Ausgangskomponenten bis $140^{\circ}/10^{-3}$ Torr bleibt ein rotgelbes Öl, das in 2-Propanol langsam kristallisiert; Ausbeute 34% blaßgelbe Nadeln mit Schmp. $107-107.5^{\circ}$ (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3060, 3016, 2973, 2930, 2868; starke Absorptionen bei 1600, 1591, 1582, 1528, 1491, 1479, 1232, 1081, 1071, 1057, 760, 743, 709 und 698cm^{-1} .

IR (CCl_4): Die Banden bei 1600 und 1479cm^{-1} erscheinen als Schulter.

UV/VIS: In CCl_4 352nm ($\log \epsilon$ 4.27), in Dioxan 348nm (4.27).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 0.75 mit $J=7.5\text{Hz}$, CH_2 q 2.13 mit $J=7.5\text{Hz}$, N-arom. m um 7.05, C-arom. pseudo-s 7.29, NH 13.8 (breit).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (354.5)	Ber.	C 84.71	H 7.39	N 7.90
	Gef.	C 84.71	H 7.37	N 7.78

Bis[N-(1-ethyl-2-phenyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 17e

Die Darstellung gelingt nach Verfahren K. Die Reaktionslösung wird nach 16h bei 50° filtriert und i. Hochvak. (10^{-3} Torr) eingedampft. Aus dem öligen Rückstand kristallisiert der schwarzgrüne Komplex beim Anreiben mit Hexan zu 31%; Zersp. $215-218^{\circ}$ (zweimal aus Hexan).

IR (KBr): CH 3065, 3048, 3008, 2970, 2928, 2868; starke Absorptionen bei 1591, 1520, 1483, 1460, 1362 (breit), 1237, 1205, 1078, 1057, 760 und 750cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 376nm ($\log \epsilon$ 4.24) und 625nm (2.91), Schultern bei 440nm (3.85) und 505nm (3.35).

UV/VIS (CHCl_3): 370nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 624nm (2.85), Schultern bei 437nm (3.81) und 496nm (3.35).

UV/VIS (Dioxan): 369nm ($\log \epsilon$ 4.27) und 623nm (2.82), Schultern bei 439nm (3.78) und 495nm (3.36).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 11, S. 59 und Tab. 32 im Anhang

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (765.7)	Ber.	C 78.43	H 6.58	N 7.32
	Gef.	C 78.46	H 6.63	N 7.32
Mol.-Masse 750 (osmometr. in Benzol)				

1-(2-Methylphenyl)-2-propanon 24 ($R=C_6H_4-oCH_3$)

2-Brommethyl-toluol ²³⁴⁾ reagiert nach Literaturangaben ²³⁵⁾ zum 2-Methylphenyl-acetonitril, das mit 50-proz. Schwefelsäure zur 2-Methylphenyl-essigsäure 22 verseift wird; Ausbeute 51% (bezogen auf das Bromid) mit Schmp. 81-82.5° (Lit. ²³⁶⁾ 89.5-90°).
¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.30, CH₂ s 3.57, arom. pseudo-s 7.08, OH 11.90.

Aus der Säure erhält man nach Verfahren A₂ das Keton 24 ($R=C_6H_4-oCH_3$) zu 78%; Sdp. 115-118°/16Torr (Lit. ²³⁷⁾ 122°/23Torr).

¹H-NMR (CCl₄): Acetyl-CH₃ s δ 1.95, oCH₃ s 2.18, CH₂ s 3.55, arom. pseudo-s 7.07.

Die Ketonsynthese aus 2-Methylphenyl-essigsäurechlorid mit Methylzinkjodid in Ether ²³⁷⁾ verläuft nicht zufriedenstellend, da durch Etherspaltung viel 2-Methylphenyl-essigsäure-ethyl-ester gebildet wird (NMR). Auch die Methylierung des 2-Tolyl-acetonitrils mit Methylmagnesiumjodid nach Shriner und Turner ²³⁸⁾ war wenig erfolgreich.

2-Cyano-1-(2-methylphenyl)-2-phenylamino-propan 27 ($R=C_6H_4-oCH_3$)

Das α-Anilino-nitril entsteht aus dem obigen Keton 24 nach Verfahren E zu 89%; farblose Schuppen mit Schmp. 81-82° (aus Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3366 (scharf); CH 3108, 3058, 3034, 3013, 2990, 2975, 2940, 2920, 2865; CN 2234; starke Absorptionen bei 1605, 1522, 1499, 1376, 1320, 1309, 1258, 1172, 779, 761, 750, 730 und 692cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 243nm (log ε 4.14), 273nm (3.15) und 287nm (3.19).

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.60, CH₃ s 2.43, CH₂ s 3.22, NH 3.50 (breit), arom. m 6.92 und 7.17.

C ₁₇ H ₁₈ N ₂ (250.3)	Ber.	C 81.56	H 7.25	N 11.19
	Gef.	C 81.59	H 7.18	N 11.08

1-(2-Methylphenyl)-2-phenylimino-propan 25 ($R=C_6H_4-oCH_3$)

Verfahren E liefert das Azomethin aus dem entsprechenden α-Anilino-nitril 27 quantitativ als hellgelbes, fast reines Öl.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.62 (E-Form) und s 1.93 (Z-Form), oCH₃ s 2.11 (Z) und s 2.38 (E), CH₂ s 3.40 (Z) und s 3.69 (E),

arom. m um 6.70 und 7.10.

Die E-Form überwiegt mit ca. 80%. Schon nach wenigen h tritt teilweise Hydrolyse zum Keton ein (NMR).

N-[1-Methyl-2-(2-methylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10f

Nach Verfahren G, Variante 1, bildet sich aus dem Anion 41 des Azomethins 25 ($R=C_6H_4-oCH_3$) und N-Phenylacetimidssäure-ethylester 39b das stark verunreinigte Dianil 10f. Am besten erfolgt die weitgehende Reinigung über den nachstehenden Nickelkomplex, der sich in Eisessig unter sofortiger Zersetzung löst. Aus der alkalisierten Lösung wird 10f extrahiert. Da die Darstellung eines kristallinen Derivats nicht gelang, diente das NMR-Spektrum zur Sicherung der Struktur.

^1H -NMR (CCl_4): $2CH_3$ s δ 1.63, oCH_3 s 2.27, arom. m 7.02.

Bis{N-[1-methyl-2-(2-methylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17f

Verfahren K liefert den schwarzroten Komplex nach 58h Rückfluß zu 1.7% (bez. auf 25 ($R=C_6H_4-oCH_3$) mit Zersp. 169-170° (aus Ethanol/Hexan (1:1)). 17f ist in Ethanol etwas löslich und in Tetralin bis 190° stabil.

IR (KBr): CH 3055, 3012, 2965, 2920, 2850; starke Absorptionen bei 1590, 1530, 1483, 1448, 1419, 1369, 1345 (breit), 1208, 1022, 752 und $694cm^{-1}$.

UV/VIS (Dioxan): 371.5nm ($\log \epsilon$ 4.23) und 622.5nm (2.83), Schulter bei 439nm (3.84).

^1H -NMR: s. Abbild. 16, S. 64 und Tab. 33 im Anhang

$C_{48}H_{46}N_4Ni$ (737.6)	Ber.	C 78.16	H 6.29	N 7.59
	Gef.	C 78.37	H 6.39	N 7.74

1-(4-Methylphenyl)-2-propanon 24 ($R=C_6H_4-pCH_3$)

Das Keton wird nach Verfahren B aus p-Tolyl-magnesiumbromid und Chloraceton hergestellt; Ausbeute 50% farbloses Öl, Sdp. 103-104.5°/10Torr (Lit. ²³⁹) 110°/12Torr).

^1H -NMR (CCl_4): CH_3 s δ 1.97, CH_3 s 2.28, CH_2 s 3.50, arom. s 7.02.

2-Cyano-1-(4-methylphenyl)-2-phenylamino-propan 27 ($R=C_6H_4-pCH_3$)

p-Tolylaceton 24 reagiert nach Verfahren E zum α -Anilino-nitril 27; Ausbeute 64% farblose Kristalle mit Schmp. 107-108° (zweimal aus Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3342 (scharf); CH 3110, 3056, 3028, 3005, 2988, 2970, 2950, 2928, 2916, 2855; CH 2235; starke Absorptionen bei 1604, 1528, 1510, 1502, 1451, 1376, 1322, 1311, 1258, 1118, 821, 809, 749 und 694cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 1.60, CH₃ s 2.35, CH₂ d 3.11 und d 3.18, AB-System mit J=14Hz; NH 3.62 (sehr flach), arom. m 7.07 und s 7.15.

$C_{17}H_{28}N_2$ (250.3)	Ber.	C 81.56	H 7.25	N 11.19
	Gef.	C 81.47	H 7.22	N 10.98

1-(4-Methylphenyl)-2-phenylimino-propan 25 ($R=C_6H_4-pCH_3$)

Will man die Titelverbindung nach Verfahren C aus p-Tolylaceton und Anilin in Benzol herstellen, so tritt dabei hauptsächlich Kondensation zu unbekannten Harzen ein (NMR). Der geringe Anteil des gewünschten Azomethins zersetzt sich bei Destillation i. Hochvak. (10⁻⁴Torr). Dagegen gelingt die Synthese aus dem vorstehenden α -Anilino-nitril 27 ($R=C_6H_4-pCH_3$) nach Verfahren E glatt; Ausbeute 71% Öl, das nahezu rein ist (NMR). Eine Probe davon wird i. Hochvak. destilliert, wobei infolge Verharzung nur ca. 12% des analysenreinen Anils 25 mit Sdp. 112°/4·10⁻³ Torr erhalten werden.

IR (Film): CH 3073, 3048, 3020, 2997, 2946, 2917, 2859; CN 1666, 1653; starke Banden bei 1593, 1510, 1485, 1363, 1243, 806, 795, 747 und 698cm⁻¹.

IR (CCl₄): Identisch mit obigem Spektrum

UV/VIS (CCl₄): 327nm (log ϵ 2.39)

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.62 (E-Form) und s 1.97 (Z-Form), pCH₃ s 2.27 (Z) und 2.30 (E), CH₂ s 3.35 (Z) und s 3.58 (E), arom. m 6.62 und 7.03.

Die E-Form überwiegt mit 70%.

$C_{16}H_{17}N$ (223.3)	Ber.	C 86.06	H 7.67	N 6.27
	Gef.	C 86.31	H 7.91	N 6.30

N-[1-Methyl-2-(4-methylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10g

Das Anion 41 des Azomethins 25 ($R=C_6H_4-pCH_3$) und N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b werden nach Verfahren G 68h unter Rückfluß gekocht. Die Hydrolyse liefert ein Öl, aus dem das Dianil durch Anreiben mit wenig 2-Propanol in hellgelben Nadeln anfällt; Ausbeute 91% mit Schmp. $120.5-121.5^{\circ}$ (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3045, 3016, 2957, 2914, 2853; starke Absorptionen bei 1607, 1587, 1545, 1534, 1490, 1480, 1410, 1363, 1270, 1258, 1213, 823, 759, 709 und $698cm^{-1}$.

IR (CCl_4): Alle Banden wie in KBr, nur die bei $759cm^{-1}$ fehlt. UV/VIS: In CCl_4 358nm ($\log \epsilon$ 4.29), in Dioxan 356nm (4.30), in Methanol 351nm (4.28).

^1H -NMR (CCl_4): $2CH_3$ s δ 1.70, pCH_3 s 2.33, N-arom. m 6.98, C-arom. s 7.07, NH 13.83 (breit).

$C_{24}H_{24}N_2$ (340.5)	Ber.	C 84.67	H 7.11	N 8.23
	Gef.	C 84.77	H 7.35	N 8.21

Bis{N-[1-methyl-2-(4-methylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N}nickel(II) 17g

Der Komplex wird nach Verfahren K in schwarzgrünen Kristallen isoliert; Ausbeute 80% mit Zersp. $226-228^{\circ}$ (aus Ethanol/Essigester (1:1)).

IR (KBr): CH 3038, 3005, 2909, 2850; starke Banden bei 1587, 1523, 1478, 1408, 1364, 1345, 1311, 1206, 759 und $693cm^{-1}$.

UV/VIS (CCl_4): 376nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 625nm (2.87)

UV/VIS ($CHCl_3$): 370nm ($\log \epsilon$ 4.30) und 626nm (2.90)

UV/VIS (Dioxan): 374nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 624nm (2.90)

^1H -NMR: s. Abbild. 12, S. 60 und Tab. 34 im Anhang

$C_{48}H_{46}N_4Ni$ (737.6)	Ber.	C 78.16	H 6.29	N 7.59
	Gef.	C 78.34	H 6.47	N 7.71

1-(4-Ethylphenyl)-2-propanon 24 ($R=C_6H_4-pC_2H_5$)

Verfahren B liefert aus der Grignardverbindung 23 des p-Ethylphenyl-bromids ²⁴⁰⁾ mit Chloraceton das noch nicht beschriebene Keton als farbloses Öl; Ausbeute 25% mit Sdp. $114-115^{\circ}/19Torr$.

^1H -NMR (CCl_4): CH_3 t δ 1.22 mit $J=7.5Hz$, CH_3 s 2.00, CH_2 q 2.60

mit $J=7.5\text{Hz}$, CH_2 s 3.50, arom. s 7.03.

2-Cyano-1-(4-ethylphenyl)-2-phenylamino-propan 27 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{-pC}_2\text{H}_5$)

p-Ethylphenyl-aceton 24 reagiert nach Verfahren E zur Titelverbindung; Ausbeute 66% farblose Kristalle mit Schmp. $109.5\text{-}110.5^\circ$ (zweimal aus Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3340 (scharf); CH 3106, 3040, 3000, 2960, 2921, 2850; CN 2227; starke Banden bei 1603, 1498, 1374, 1309, 1257, 746 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 243nm ($\log \epsilon$ 4.19) und 288nm (3.20)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 t δ 1.23 mit $J=7.5\text{Hz}$, CH_3 s 1.62, Ethyl- CH_2 q 2.65 mit $J=7.5\text{Hz}$, CH_2 d 3.10 und d 3.20, AB-System mit $J=13\text{Hz}$, NH 3.70 (breit), N-arom. m um 7.05, C-arom. s 7.15.

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (264.4)	Ber.	C 81.78	H 7.63	N 10.60
	Gef.	C 81.59	H 7.73	N 10.60

1-(4-Ethylphenyl)-2-phenylimino-propan 25 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{-pC}_2\text{H}_5$)

Nach Verfahren E fällt das Azomethin 25 aus dem entsprechenden α -Anilino-nitril 27 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{-pC}_2\text{H}_5$) zu 94% nahezu rein an (NMR). Destillation i. Hochvak. liefert neben Verharzung das analytisch reine Produkt mit Sdp. $112\text{-}113^\circ/4.10^{-3}\text{Torr}$.

IR (Film): CH 3044, 3013, 2963, 2922, 2862; CN 1653; starke Banden bei 1590, 1506, 1481, 1430 (breit), 1360, 1241, 1218, 1068, 1018, 830, 789, 739 und 690cm^{-1} .

IR (CCl_4): Identisch mit voranstehendem Spektrum

UV/VIS (CCl_4): Kein Maximum oberhalb 275nm

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 1.18 (Z-Form) und t 1.20 (E-Form), J jeweils 7.5Hz, CH_3 s 1.62 (E) und s 1.97 (Z), Ethyl- CH_2 q 2.55 (Z) und q 2.58 (E), CH_2 s 3.35 (Z) und 3.58 (E), N-arom. m 6.62 und 7.03, C-arom. pseudo-s 7.10.

Die E-Form überwiegt mit 72%.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237.3)	Ber.	C 86.03	H 8.07	N 5.90
	Gef.	C 86.21	H 7.90	N 6.06

N-[2-(4-Ethylphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10h

Das Anion 41 des voranstehender Azomethins 25 und N-Phenyl-

acetimidsäure-ethylester 39b werden nach Verfahren G 68h erhitzt. Die Hydrolyse liefert ein Öl, das in wenig 2-Propanol kristallin erstarrt; Ausbeute 65% blaßgelbe Nadeln, Schmp. 136° (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3059, 3014, 2957, 2922, 2864; starke Banden bei 1514, 1595, 1584, 1548, 1535, 1493, 1480, 1410, 1362, 1279, 1263, 1210, 752, 707 und 693cm⁻¹.

UV/VIS: In CCl₄ 359nm (log ε 4.29), in Dioxan 355nm (4.30).

¹H-NMR (CCl₄): Ethyl-CH₃ t δ 1.28 mit J=7.5Hz, CH₂ s 1.68, Ethyl-CH₂ q 2.67 mit J=7.5Hz, N-arom. m 7.00, C-arom. pseudo-s 7.07, NH 13.8 (breit).

C ₂₅ H ₂₆ N ₂ (354.5)	Ber.	C 84.71	H 7.39	N 7.90
	Gef.	C 84.53	H 7.33	N 7.81

Bis{N-[2-(4-ethylphenyl)-2-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17h

Der Komplex fällt nach Verfahren K zu 74% in schwarzgrünen, rhombischen Tafeln an; Zersp. 214-216° (zweimal aus Hexan/Essigester (2:1)).

IR (KBr): CH 3070, 3054, 3009, 2962, 2920, 2868, 2845; starke Banden bei 1590, 1532, 1482, 1366, 1350, 1316, 1207 und 759cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 363nm (log ε 4.17), 625nm (2.84), Schulter bei 442nm (3.78).

UV/VIS (Dioxan): 373nm (log ε 4.28) und 625nm (2.91), Schulter bei 440nm (3.82).

¹H-NMR: s. Abbild. 18, S. 66 und Tab. 35 im Anhang

C ₅₀ H ₅₀ N ₄ Ni (765.7)	Ber.	C 78.43	H 6.58	N 7.32
	Gef.	C 78.64	H 6.77	N 7.54

1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenylimino-propan 25 (R=C₆H₄-pOCH₃)

1-(4-Methoxyphenyl)-2-propanon ²⁴¹⁾, Anilin und kat. Mengen Zinkchlorid in Toluol werden 18h lang nach Verfahren C zur Titelverbindung umgesetzt; Ausbeute 49% gelbes Öl mit Sdp. 131°/4.10⁻³Torr.

IR (Film): CH 3053, 3024, 2996, 2948, 2925, 2902, 2830; CN 1653; starke Absorptionen bei 1608, 1591, 1509, 1482, 1299, 1245, 1173, 1032, 793, 744 und 696cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 285nm ($\log \epsilon$ 3.62) und 278nm (3.66), Schulter bei 297nm (3.28).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.60 (E-Form), s 1.97 (Z-Form), CH_2 s 3.32 (Z) und s 3.53 (E), O-CH_3 s 3.58 (Z) und s 3.62 (E), arom. m zentriert um 6.72 und 7.12.

Das Azomethin liegt zu 70% in der E-Form vor.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}$ (239.3)	Ber.	C 80.30	H 7.16	N 5.85
	Gef.	C 80.06	H 7.16	N 5.95

Während die Azomethindarstellung aus p-Tolylaceton nach Verfahren C nur zu Kondensationsprodukten führte, scheint die p-Methoxygruppe als Lewis-Base dieser Konkurrenzreaktion entgegenzuwirken.

N-[2-(4-Methoxyphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10i

Nach Verfahren G werden das Aglor 4i des Azomethins 25 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{-pOCH}_3$) und N-Phenyl-acetimidsäure-ethylester 39b 68h zum Sieden erhitzt. Hydrolytische Aufarbeitung ergibt ein Öl, das in Ethanol dottergelbe, wattige Nadeln bildet; Ausbeute 59% mit Schmp. 127-127.5° (zweimal aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3060, 3030, 2997, 2948, 2924, 2828; starke Absorptionen bei 1606, 1586, 1548, 1506, 1493, 1463, 1441, 1407, 1361, 1274, 1237, 1210, 1179, 1168, 1038, 831, 761, 751, 709, 695 und 687 cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 359nm ($\log \epsilon$ 4.25), in Dioxan 355nm (4.33).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2CH_3 s δ 1.75, O-CH_3 s 3.83, arom. m 7.08, NH 13.98 (breit).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ (356.5)	Ber.	C 80.87	H 6.79	N 7.86
	Gef.	C 80.71	H 6.77	N 7.90

Bis[N-[2-(4-methoxyphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N']nickel(II) 17i

Verfahren K liefert nach Extraktion mit kaltem Benzol 86% schwarzgrüne Tafeln; Zersp. 231-232° (zweimal aus Ethanol/Essigester (1:1)).

IR (KBr): CH 3054, 3021, 2940, 2919, 2825; starke Absorptionen bei 1604, 1590, 1532, 1501, 1480, 1447, 1438, 1412, 1367, 1350, 1316, 1276, 1235, 1209, 1180, 1170, 1038, 1022, 833, 759 und

693cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 364nm (log ε 4.04) und 622nm (2.78), Schulter bei 444nm (3.76).

UV/VIS (Dioxan): 368nm (log ε 4.31) und 627nm (2.86), Schulter bei 440nm (3.79).

¹H-NMR: s. Abbild. 19, S. 67 und Tab. 36 im Anhang

C ₄₈ H ₄₆ N ₄ O ₂ Ni (769.6)	Ber.	C 74.91	H 6.02	N 7.28
	Gef.	C 74.87	H 6.11	N 7.30
Mol.-Masse 767 (osmometr. in Benzol)				

1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-propanon 24 (R=C₆H₃(mCH₃)₂)

Die Grignardverbindung 23 des 3,5-Dimethylphenylbromids ²⁴²) und Chloraceton bilden nach Verfahren B das obige, noch nicht beschriebene Keton; Ausbeute 57% nahezu reines Produkt mit Sdp. 132-143°/12Torr.

IR (Film): CH 3012, 2945, 2915, 2860; CO 1710; starke Absorptionen bei 1603, 1353, 1221, 1153, 849 und 707cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.02, 2mCH₃ s 2.30, CH₂ s 3.48, arom. s 6.81.

2-Cyano-1-(3,5-dimethylphenyl)-2-phenylamino-propan 27

(R=C₆H₃(mCH₃)₂)

Aus 3,5-Dimethylphenyl-2-propanon 24 wird nach Verfahren E das α-Anilino-nitril 27 bereitet; Ausbeute 51% farblose Kristalle mit Schmp. 85-86.5° (aus Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3368 (scharf); CH 3110, 3030, 3013, 2983, 2962, 2947, 2930, 2858; CN 2240; starke Absorptionen bei 1603, 1530, 1500, 1378, 1320, 1294, 1263, 748, 721 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 243nm (log ε 4.16), 276nm (3.18) und 288nm (3.20).

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 1.62, 2mCH₃ 2.30, CH₂ d 3.08 und d 3.17, AB-Spektrum mit J=13.5Hz, NH 3.72 (breit), arom. m zentriert um 6.93 und 7.20.

C ₁₈ H ₂₀ N ₂ (264.4)	Ber.	C 81.78	H 7.63	N 10.60
	Gef.	C 81.77	H 7.70	N 10.41

1-(3,5-Dimethylphenyl)-2-phenylimino-propan 25 (R=C₆H₃(mCH₃)₂)

Verfahren E liefert nach alkalischer Aufarbeitung von 27

($R=C_6H_3(mCH_3)_2$) 89% nahezu reines Azomethin 25. Aus dem Rohöl erhält man nach zweimaliger Destillation i. Hochvak. neben Harzen einen geringen Anteil der blaßgelben, reinen Schiffbase mit Sdp. $112-114^\circ/4 \cdot 10^{-3}$ Torr.

IR (Film): CH 3047, 3014, 2940, 2914, 2855; CN 1653; starke Banden bei 1600, 1591, 1483, 1361, 1241, 830, 794, 746, 709 und 694cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 268nm ($\log \epsilon$ 3.45)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.60 (E-Form) und s 1.95 (Z-Form), $2m\text{CH}_3$ s 2.18 (Z) und s 2.23 (E), CH_2 s 3.28 (Z) und s 3.48 (E), arom. m zentriert um 6.65 und 7.03.

Das Azomethin enthält 71% E-Form.

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ (237.3)	Ber.	C 86.03	H 8.07	N 5.90
	Gef.	C 85.87	H 8.08	N 5.96

N-[1-Methyl-2-(3,5-dimethylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10j

Das Anion 41 des Rohanils 25 ($R=C_6H_3(mCH_3)_2$) und N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b werden nach Verfahren G 72h zur Reaktion gebracht. Die Hydrolyse liefert ein Öl, aus dem in wenig 2-Propanol 10j in gelben Nadeln fällt; Ausbeute 58% mit Schmp. $132-133^\circ$ (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3045, 3008, 2950, 2906, 2846; starke Banden bei 1609, 1590, 1539, 1531, 1492, 1484, 1411 (breit), 1360, 1293, 1250, 1222, 756, 743, 713 und 692cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 357nm ($\log \epsilon$ 4.22), in Dioxan 355nm (4.30).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.70, $2m\text{CH}_3$ s 2.28, arom. m 6.29, NH 13.65 (breit).

$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (354.5)	Ber.	C 84.71	H 7.39	N 7.90
	Gef.	C 84.85	H 7.32	N 8.12

Bis{N-[1-methyl-2-(3,5-dimethylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17j

Der Komplex wird nach Verfahren K zu 68% hergestellt; schwarzgrüne Nadeln mit Zersp. $228-230^\circ$ (zweimal aus Ethanol/Essigester (2:1)).

IR (KBr): CH 3053, 3018, 2914, 2854; starke Absorptionen bei 1590, 1531, 1483, 1448, 1432, 1417, 1369, 1348, 1208, 823, 763,

750 und 700cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 374nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 628nm (2.91), Schulter bei 440nm (3.83).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 13, S. 61 und Tab. 37 im Anhang

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (765.7) Ber. C 78.43 H 6.58 N 7.32

Gef. C 78.35 H 6.62 N 7.07

Mol.-Masse 758 (osmometr. in Benzol)

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-propanol

Die Grignardverbindung 23 (R=Mesityl) ^{243a)} des Brommesitylens ^{243b)} wird nach Literaturangaben ²⁴⁴⁾ mit Methyloxiran zum Alkohol umgesetzt (Verfahren B); Ausbeute 70% farbloses Öl mit Sdp. $137\text{--}139^\circ/10\text{Torr}$ (Lit. ²⁴⁴⁾ $137^\circ/9\text{Torr}$).

IR (Film): OH 3400 und 3360cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 d δ 1.12 mit $J=6.5\text{Hz}$, pCH_3 s 2.16, 2oCH_3 s 2.22, CH_2 pseudo-d 2.63, OH ca. 3.23 (sehr flach), tert. CH m 3.77, arom. s 6.69.

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-propanon 24 (R=Mesityl)

Zur eisgekühlten Lösung von 29.1g (163mmol) des vorstehenden Alkohols in 200ml Benzol tropft man während 1h unter starkem Rühren 21.0g (71mmol) Natrium-dichromat (zwei Kristallwasser), gelöst in 150ml 2N Schwefelsäure und 17.0ml konz. Schwefelsäure. Nach 12h Rühren bei Raumtemp. wird mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und der Extrakt mit Natriumbicarbonat und Wasser gewaschen und eingedampft. Im Kühlschrank kristallisieren 50% des Ketons; Schmp. 61° (aus 2-Propanol, Lit. ²⁴⁵⁾ $60\text{--}61^\circ$).

IR (KBr): CH 3000 , 2961 , 2940 , 2917 , 2858 ; CO 1720 , 1710 ; starke Banden bei 1612 , 1483 , 1447 , 1409 , 1359 , 1327 , 1167 und 855cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 267.5nm ($\log \epsilon$ 2.48), Schulter bei 275.5nm (2.41).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.95, 2oCH_3 s 2.17, pCH_3 s 2.22, CH_2 s 3.57, arom. s 6.76.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$ (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15

Gef. C 81.67 H 9.16

Will man das Keton durch Acylierung der 1-(2,4,6-Trimethyl)-essigsäure 22 (R=Mesityl) mit Essigsäureanhydrid herstellen (Verfahren A₁), so erhält man nach 3d Reaktionszeit die Säure roh zurück (IR-, NMR-Vergleich, Schmp. 140-145°, Lit. ²⁴⁶) 167-168°). Sterische Hinderung durch die beiden oCH₃-Gruppen blockiert hier die Reaktion der Methylenprotonen.

1-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-phenylimino-propan 25 (R=Mesityl)

Mesitylaceton 24 (R=Mesityl) wird nach Verfahren C in Toluol zum Azomethin 25 umgesetzt; Ausbeute 86% schwach gelbes, zähes Öl mit Sdp. 125-130°/10⁻⁴Torr, das an der Luft rasch verharzt.

IR (Film): CH 3070, 3050, 3013, 2994, 2960, 2940, 2915, 2854; CN 1652; starke Banden bei 1592, 1484, 1443, 1362, 1235, 1173, 1162, 849, 748 und 694cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 281nm (log ε 3.55)

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.57 (E-Form) und s 1.77 (Z-Form), 2oCH₃ s 2.10 (Z) und s 2.28 (E), pCH₃ s 2.18, CH₂ s 3.35 (Z) und 3.67 (E), arom. m 6.67 und 7.07.

Die E-Form überwiegt mit 70%.

C ₁₈ H ₂₁ N (251.4)	Ber.	C 86.01	H 8.42	N 5.57
	Gef.	C 86.20	H 8.48	N 5.86

Anion 41 des Azomethins 25 (R=Mesityl)

Die Deprotonierung der Schiffbase 25 mit Methyllithium in Gegenwart von 0.25 Moläquivalenten Diisopropylamin (Verfahren G, Variante 1) verläuft bei -25° sehr langsam. Nach Zugabe von Deuteriumoxid zeigt das NMR-Spektrum unverändertes Azomethin. Dagegen verläuft die Anionenbildung bei Raumtemp. durch Methyllithium mit oder ohne Diisopropylamin an der Methylgruppe ebenso rasch wie an der Methylengruppe. Vermutlich kann der Mesitylrest infolge sterischer Hinderung die Abspaltung eines Methylenprotons nicht mehr begünstigen. Eine Änderung des E/Z-Verhältnisses ist nach der Deuterierung nicht zu beobachten.

N-[1-Methyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10k

Das mit Methyllithium und 0.2 Moläquivalenten Diisopropylamin hergestellte Lithiumsalz des Azomethins 25 (R=Mesityl) und

N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b werden nach Verfahren G 112h erhitzt. Nicht umgesetzte Ausgangskomponenten destillieren nach hydrolytischer Aufarbeitung i. Hochvak. bis $150^{\circ}/10^{-3}$ Torr ab. Zurück bleiben 69% gelbbraunes Pulver mit Schmp. $60-68^{\circ}$, das sich der Kristallisation oder der Bildung eines festen Hydrogenperchlorats erfolgreich widersetzt. Die im NMR-Spektrum auftretende NH-Absorption sichert jedoch die Struktur des Dianils 10k neben geringen Mengen unbekannter Produkte. Anzeichen für eine Acylierung an der Methylgruppe des Azomethins sind nicht erkennbar.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_3 s δ 1.58, pCH_3 s 2.13, 2oCH_3 s 2.20, arom. m 6.93 (breit), NH 13.68 (breit).

Bis{N-[1-methyl-2-(2,4,6-trimethylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17k

Aus dem rohen Dianil 10k wird der Komplex nach Verfahren K zu 2.0% in karminroten, glänzenden Nadeln mit Zersp. $251-253^{\circ}$ (dreimal aus Hexan) gewonnen.

IR (KBr): CH 3053, 3008, 2993, 2955, 2918; starke Banden bei 1590, 1529, 1447, 1430, 1414, 1367, 1343, 1209, 1038, 1023, 847, 748, 697 und 691cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 385nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 608nm (2.73)

UV/VIS (Dioxan): 384.5nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 608.5nm (2.75)

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 15, S. 63 und Tab. 38 im Anhang

$\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{Ni}$ (793.7)	Ber.	C 78.69	H 6.86	N 7.06
	Gef.	C 78.40	H 6.74	N 7.02

1-(2,4,6-Trimethylphenyl)-2-butanol

Zu 2,4,6-Trimethylphenyl-magnesiumbromid 23 (R=Mesityl) in Ether läßt man bei -20° die äquimolare Menge Ethyloxiran tropfen. Anschließend wird die Lösung 16h bei Raumtemp. gerührt, kurz zum Sieden erhitzt und hydrolysiert ($\text{pH} \sim 10$). Die Destillation des Etherextrakts liefert 90% farblosen Alkohol mit Sdp. $145-146^{\circ}/\text{Torr}$.

IR (Film): OH 3540, 3390 (stark und breit); CH 2994, 2956, 2915, 2866; starke Banden bei 1611, 1480, 1455, 1373, 1110, 1097, 1064, 1025, 971, 848 und 840cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Ethyl- CH_3 t δ 0.93 mit $J=7\text{Hz}$, Ethyl- CH_2 sext.

1.45 mit $J=7\text{Hz}$, pCH_3 s 2.15, 2oCH_3 s 2.22, CH_2 d 2.62, OH 3.27 (sehr breit), tert. CH m 3.58, arom. s 6.69.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.3)	Ber.	C 81.20	H 10.48
	Gef.	C 81.03	H 10.52

Die Oxydation des Alkohols mit CrO_3 oder Natriumdichromat führte zu max. 50% Keton (NMR), das sich von Verunreinigungen nicht abtrennen ließ.

1-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2-propanon 24 (R=Duryl)

Durylessigsäure 22 (R=Duryl) wird aus dem Nitril durch saure Verseifung mit Rohschmp. $197-201^\circ$ (Lit. ²⁴⁷) $204.5-205^\circ$) gewonnen und mit Thionylchlorid in das noch unbekannte Durylessigsäure-chlorid übergeführt; Ausbeute 58% farbloses Öl mit Sdp. $148-152^\circ/12\text{Torr}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2oCH_3 s δ 2.10, 2mCH_3 s 2.17, CH_2 s 4.10, pH s 6.83.

Das Säurechlorid liefert nach Verfahren A₂ 84% farbloses Durylacetone 24 mit Schmp. 64.5° (zweimal aus tiefs. Petrolether).

IR (KBr): CH 2993, 2962, 2940, 2908, 2860; CO 1707; starke Banden bei 1473, 1440, 1424, 1363, 1323, 1164, 1015 und 866cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 272nm ($\log \epsilon$ 2.76), 276.5 (2.74) und 280.5 (2.76).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Acetyl- CH_3 s δ 1.97, 2mCH_3 s 2.08, 2oCH_3 s 2.20, CH_2 s 3.65, pH s 6.77.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.3)	Ber.	C 82.06	H 9.53
	Gef.	C 82.11	H 9.35

2-Cyano-1-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-2-phenylamino-propan 27 (R=Duryl)

Aus Durylacetone 24 (R=Duryl) gewinnt man nach Verfahren E das α -Anilino-nitril 27 zu 47% in farblosen Kristallen mit Schmp. $113-114^\circ$ (aus tiefs. Petrolether).

IR (KBr): NH 3355; CH 3058, 3007, 2994, 2967, 2935, 2916, 2860; CN 2222; starke Absorptionen bei 1605, 1517, 1500, 1470, 1458, 1447, 1315, 1256, 1164, 1133, 880, 757 und 699cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 243nm ($\log \epsilon$ 4.16) und 282.5nm (3.32), Schulter

bei 274,5nm (3.23).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 s 1.67, 2mCH_3 s 2.27, 2oCH_3 2.35, CH_2 s 3.52, NH 3.73 (breit), arom. m zentriert um 7.10.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (292.4)	Ber.	C 82.15	H 8.27	N 9.58
	Gef.	C 81.92	H 8.11	N 9.57

1-(2,3,5,6-Tetramethylphenyl)-2-phenylimino-propan 25 (R=Duryl)

Alkalische Aufarbeitung nach Verfahren E setzt aus 27 (R=Duryl) quantitativ das ölige Azomethin frei, das bei leichtem Anreiben in Hexan oder Ether kristallin erstarrt; Schmp. $78-79^\circ$ (zweimal aus Hexan).

IR (KBr): CH 3042, 3016, 2984, 2930, 2907, 2856; CN 1644; starke Absorptionen bei 1593, 1485, 1472, 1440, 1424, 1363, 1224, 1171, 873, 799, 754, 739 und 702cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 274nm (log 3.80) mit Feinstruktur

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s 1.60 (E-Form) und s 1.77 (Z-Form), oCH_3 s 2.05 (Z), oCH_3 (E) und 2mCH_3 als gemeinsames s 2.20, CH_2 s 3.45 (Z) und s 3.78 (E), arom. m zentriert um 6.88.

Die E-Form überwiegt mit 75%.

$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}$ (265.4)	Ber.	C 85.99	H 8.74	N 5.28
	Gef.	C 85.98	H 8.79	N 5.21

N-[1-Methyl-2-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 101

Das Anion 41 des obigen Azomethins 25 (R=Duryl) und N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b werden nach Verfahren G 3d zur Reaktion gebracht. Da das Rohprodukt stark verunreinigt ist, wird es sofort weiter zum Nickelkomplex 171 umgesetzt.

Zur Darstellung des reinen Liganden 101 werden 0.27mmol Komplex 171 in wäbrigem Ethanol mit etwas Perchlorsäure schwach erwärmt. Man schüttelt 101 aus der sauren Lösung in CH_2Cl_2 ein und kristallisiert zweimal aus wenig Ethanol; Ausbeute 36% schwach braunes Kristallpulver mit Schmp. $114-115^\circ$.

IR (KBr): CH 3062, 3024, 3005, 2964, 2936, 2916, 2858; starke Absorptionen bei 1609, 1599, 1533 (breit), 1493, 1418, 1360, 1287, 1254, 1223, 1072, 1026, 798, 770, 756 und 698cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 357.5nm (log 4.28)

Verglichen mit dem Dianil 6 ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_4\text{-pCH}_3$;

Lit. ²⁾) mit konjugiertem Phenylsubstituenten (UV 408nm (log ϵ 4.39) in CHCl₃) ist das UV-Maximum hypsochrom verschoben, weil der Durylsubstituent orthogonal zum Chelatring steht.

¹H-NMR (CCl₄): Acetyl-CH₃ δ 1.55, 2mCH₃ δ 2.17, 2oCH₃ δ 2.23; arom. m um 7.02; NH 13.6 (breit).

C ₂₇ H ₃₀ N ₂ (382.5)	Ber.	C 84.77	H 7.91	N 7.32
	Gef.	C 84.56	H 7.93	N 7.23

Bis{N-[1-methyl-2-(2,3,5,6-tetramethylphenyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 171

Der Komplex entsteht nach Verfahren I zu 2% in schwarzroten Quadern; Zersp. 309-311° (mehrfach aus Hexan oder Essigester umgefällt mit absol. Ethanol).

IR (KBr): CH 3076, 3057, 3020, 2997, 2963, 2921, 2860; starke Absorptionen bei 1592, 1534, 1484, 1454, 1435, 1425, 1417, 1372, 1345, 1212, 751 und 698cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 388nm (log ϵ 4.31), Schulter bei 610nm (2.75).

UV/VIS (Dioxan): 386.5nm (log ϵ 4.29), Schulter bei 607nm (2.77).

¹H-NMR: s. Abbild. 14, S. 62 und Tab. 39 im Anhang

C ₅₄ H ₅₈ N ₄ Ni (821.8)	Ber.	C 78.93	H 7.11	N 6.82
	Gef.	C 79.07	H 7.09	N 7.12

(4-Biphenyl)-essigsäure 22 (R=C₆H₄-pC₆H₅)

a) Biphenyl wird mit 37-proz. Formalinlösung, Natriumchlorid, Eissessig und konz. Schwefelsäure ²⁴⁸⁾ zum 4-Chlormethylbiphenyl umgesetzt; Ausbeute 12%, Sdp. 120-130°/0.35Torr (Lit. ²⁴⁹⁾ um 130°/0.3Torr, Lit. ²⁴⁸⁾ 170-180°/10Torr).

¹H-NMR (CCl₄): CH₂ δ 4.42, arom. m 7.30.

Aus 4-Chlorbiphenyl entsteht nach analogen Literaturangaben ²⁴⁶⁾ rohes (4-Biphenyl)-acetonitril zu 82%; Schmp. 83-84° (Lit. ²⁵⁰⁾ 94-95°).

¹H-NMR (CCl₄/CDCl₃): CH₂ δ 3.67, arom. m 7.40.

Die Verseifung des Nitrils mit 50-proz. Schwefelsäure führt zu 34% (4-Biphenyl)-essigsäure; Schmp. 158-159° (Lit. ²⁵⁰⁾ 161-162°).

IR (KBr): OH um 3000 (breit) mit CH-Feinstruktur bis 2550;

CH 3022, 2950; CO 1685; starke Banden bei 1487, 1422, 1409, 1403, 1254, 762, 738 und 695cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 s δ 3.72, arom. m 7.45, OH 9.65 (flach).

- b) Ein besserer Syntheseweg geht aus von 4-Acetyl-biphenyl ²⁵¹, das nach Willgerodt-Kindler zur Säure 22 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$) oxydiert wird; Rohausbeute 84% mit Schmp. $159-162^\circ$ (Lit. ^{251a}) $164-165^\circ$, Lit. ^{251b}) $162-164^\circ$).

1-(4-Biphenylyl)-2-propanon 24 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$)

(4-Biphenylyl)-essigsäure liefert nach Verfahren A₂ das als Öl beschriebene Keton zu 52%; Sdp. $127-128^\circ/3 \cdot 10^{-3}\text{Torr}$, Schmp. $58-59^\circ$ (zweimal aus Ethanol bei -30° ; Lit. ²⁵²) Sdp. $172^\circ/1\text{Torr}$). IR (KBr): CH 3075, 3050, 3025, 2998, 2926, 2893; CO 1706, 1692; starke Absorptionen bei 1488, 1414, 1357, 1219, 837, 755, 732 und 691cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 254.5nm ($\log \epsilon$ 4.32)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.97, CH_2 s 3.53, arom. m 7.30.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210.3)	Ber.	C 85.68	H 6.71
	Gef.	C 85.79	H 6.87

1-(4-Biphenylyl)-2-cyano-2-phenylamino-propan 27 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$)

(4-Biphenylyl)-aceton wird nach Verfahren E zum α -Anilino-nitril 27 umgesetzt; Ausbeute 88% farblose Schuppen mit Schmp. $123.5-124.5^\circ$ (aus Benzol/Hexan (1:1)).

IR (KBr): NH 3343 (stark); CH 3105, 3075, 3055, 3025, 2988, 2952, 2925, 2848; CN 2230; starke Absorptionen bei 1602, 1529, 1501, 1485, 1450, 1408, 1377, 1322, 1311, 1260, 1159, 1137, 841, 766, 749, 740 und 703cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 248nm ($\log \epsilon$ 4.47)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_3 s δ 1.65, CH_2 d 3.20 und d 3.33, AB-System mit $J=13.5\text{Hz}$, NH 3.72 (breit), arom. m 7.32.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (312.4)	Ber.	C 84.58	H 6.45	N 8.97
	Gef.	C 84.50	H 6.65	N 9.03

1-(4-Biphenylyl)-2-phenylimino-propan 25 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$)

Verfahren E liefert das NMR-reine Azomethin aus dem α -Anilino-nitril 27 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$) zu 94%. Bei der anschließenden Destil-

lation i. Hochvak. destilliert das Produkt mit Sdp. 152-154°/ $3 \cdot 10^{-3}$ Torr und erstarrt nach mehreren d zu farblosen Kristallen mit Schmp. 55-56°; Ausbeute 85%.

IR (KBr): CH 3043, 3019, 2944, 2905; CN 1653, 1647; starke Absorptionen bei 1590, 1483, 1362, 1243, 1145, 1070, 838, 799, 767, 748, 733 und 694cm^{-1} .

IR (CCl_4): CH 3053, 3019, 2905; CN 1658; starke Absorptionen bei 1590, 1482, 1361, 1237 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): Nur Endabsorptionen unterhalb 350nm

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.68 (E-Form), s 2.03 (Z-Form), CH_2 s 3.42 (Z), s 3.65 (E), arom. m 6.60 und 7.25.

Die E-Form überwiegt mit 70%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}$ (285.4)	Ber.	C 88.38	H 6.71	N 4.91
	Gef.	C 88.44	H 6.99	N 4.87

Die Umsetzung von (4-Biphenyl)-aceton 24 und Anilin nach Verfahren C in Xylol liefert neben etwa 30% Anil 25 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$) überwiegend Kondensationsprodukte (NMR). Bei der anschließenden Destillation i. Hochvak. tritt völlige Zersetzung ein.

N-[2-(4-Biphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10m

Verfahren G liefert aus dem Anion 41 von 25 ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4-\text{pC}_6\text{H}_5$) und N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b nach 66h Reaktionszeit 94% dottergelbes Dianil 10m; Schmp. 143° (aus Ethanol/Benzol (1:1)).

IR (KBr): CH 3072, 3055, 3018, 2992, 2912; starke Banden bei 1620, 1593, 1584, 1552, 1535, 1492, 1479, 1414, 1382, 1358, 1264, 1207, 837, 770, 760, 750, 740, 704, 693 und 683cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 357nm ($\log \epsilon$ 4.28), in Dioxan 355nm (4.29).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.75, breites arom. m 7.18, NH 13.87 (breit).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (402.5)	Ber.	C 86.53	H 6.51	N 6.96
	Gef.	C 86.60	H 6.69	N 6.96

Bis{N-[2-(4-biphenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17m

Der Komplex entsteht nach Verfahren I oder K zu 20-30% in

schwarzgrünen Kristallen. Bei mehrfachem Umfällen aus absol. Essigester mit absol. Ethanol bleibt der Schmp. bei $139-141^{\circ}$. Im IR-(CO 1729cm^{-1}) und NMR-Spektrum nachweisbare Spuren von Kristallessigester lassen sich i. Hochvak. nicht entfernen; die Analysendaten bestätigen ein halbes Moläquivalent Essigester.

$\text{C}_{60}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{ONi}$ (905.8)	Ber.	C 79.56	H 6.01	N 6.19
	Gef.	C 79.76	H 6.27	N 6.33

Erst nach kurzem Aufkochen des unlöslichen Komplexes in absol. Ethanol erhält man ein dunkelbraunes Pulver mit Zersp. $213-216^{\circ}$ (Mischschmp. $213-216^{\circ}$), dessen IR- und NMR-Spektren mit denen der niedrigschmelzenden Modifikation übereinstimmen.

IR (KBr): CH 3070, 3053, 3019, 2920; starke Banden bei 1594, 1530, 1488, 1430 (breit), 1372, 1350, 1212, 759 und 695cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 320nm ($\log \epsilon$ 4.34), 367nm (4.31), 626nm (2.95), Schulter bei 439nm (3.84).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 20, S. 68 und Tab. 40 im Anhang

$\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (861.7)	Ber.	C 80.84	H 5.85	N 6.50
	Gef.	C 81.12	H 6.10	N 6.76

(1-Naphthyl)-essigsäure 22 (R=1-Naphthyl)

(1-Naphthyl)-acetonitril ²⁵² wird mit 50-proz. Schwefelsäure 24h zum Sieden erhitzt; Ausbeute 71% (1-Naphthyl)-essigsäure mit Rohschmp. $125-127^{\circ}$. Nach dem Umlösen aus Wasser/Ethanol (10:1) fallen farblose Nadeln mit Schmp. $132-134^{\circ}$ aus (Lit. ²⁵²) $133-134^{\circ}$.

IR (KBr): OH um 3000 (breit) mit Feinstruktur bis 2500; CH 3048, 3005, 2954, 2908; CO 1690 (breit); starke Banden bei 1599, 1510, 1407, 1397, 1325, 1264, 1247, 1213, 930, 799, 791 und 776cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 s δ 4.10, arom. m 7.50 und 7.90, OH 11.42 (breit).

1-(1-Naphthyl)-2-propanon 24 (R=1-Naphthyl)

Die Darstellung des Ketons durch Verseifung von 1-Cyano-1-(1-naphthyl)-2-propanon ²⁵³ bewährt sich nicht, da die Acetylierung des (1-Naphthyl)-acetonitrils nur unbefriedigende Aus-

beuten liefert. Wird dagegen (1-Naphthyl)-essigsäure 22 nach Verfahren A₁ umgesetzt, so entsteht das gewünschte Keton 24 zu 47% als hellgelbes, viskoses Öl, Sdp. 121°/1Torr (Lit. ²⁵⁴) 121-126°/0.75Torr aus Säurechlorid und Dimethylcadmium).

IR (Film): CH 3059, 3040, 3000, 2950, 2908; CO 1718, 1706; starke Absorptionen bei 1597, 1508, 1410, 1393, 1353, 1316, 1224, 1159, 1019, 782 und 769cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.82, CH₂ s 3.83, arom. m 7.28 und 7.68.

2-Cyano-1-(1-naphthyl)-2-phenylamino-propan 27 (R=1-Naphthyl)

(1-Naphthyl)-aceton 24 bildet nach Verfahren E das α-Anilino-nitril 27 zu 67%; farblose Kristalle mit Schmp. 93-94.5° (aus Cyclohexan).

IR (KBr): NH 3357 (scharf); CH 3100, 3055, 3020, 2941; CN 2224; starke Absorptionen bei 1603, 1518, 1509, 1500, 1312, 1153, 806, 782, 753 und 697cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 284nm (log ε 4.00) und 314nm (2.81), Schultern bei 274.5nm (3.92) und 294.5nm (3.86).

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 1.57, CH₂ s 3.65, NH 3.97 (breit), arom. m zentriert um 7.03, 7.43 und 7.88.

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ (286.4)	Ber.	C 83.88	H 6.34	N 9.78
	Gef.	C 83.90	H 6.43	N 9.92

1-(1-Naphthyl)-2-phenylimino-propan 25 (R=1-Naphthyl)

- a) 1-(1-Naphthyl)-2-propanon wird nach Verfahren C in Toluol 6h zur Reaktion gebracht. Das Azomethin fällt nach Destillation i. Hochvak. zu 11% rein an; Sdp. 142-145°/4.10⁻³ Torr.

IR (Film): CN 1651cm⁻¹

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.55 (E-Form) und s 1.88 (Z-Form), CH₂ s 3.77 (Z) und 4.05 (E), arom. m um 7.22 (sehr breit), 8-H breites d 8.22 mit J ca. 8Hz.

Die E-Form dominiert mit 80%.

C ₁₉ H ₁₇ N (259.4)	Ber.	N 5.40	Gef.	N 5.35

- b) Aus dem α-Anilino-nitril 27 (R=1-Naphthyl) entsteht das Anil 25 (R=1-Naphthyl) nahezu quantitativ als hellbraunes

Öl.

Sein NMR-Spektrum in CCl_4 stimmt mit dem des nach Verfahren C hergestellten Azomethins überein.

N-[1-Methyl-2-(1-naphthyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10n

Das Anion 41 der Schiffbase 25 ($\text{R}=1\text{-Naphthyl}$) und N-Phenyl-acetimid säure-ethylester 39b werden nach Verfahren G 65h zum Rückfluß erhitzt. Hydrolyse und Etherextraktion liefern als Rückstand 96% nahezu reines Dianil 10n mit Schmp. $152\text{-}155^\circ$. Durch Umlösen aus Ethanol/Benzol (2:1), wobei man kurz mit Aktivkohle aufkocht, bildet sich das Reinprodukt in blaßgelben Nadeln mit Schmp. $154.5\text{-}155.5^\circ$.

IR (KBr): CH 3080, 3052, 3008, 2960, 2915; starke Banden bei 1612, 1598, 1587, 1542, 1496, 1483, 1363, 1274, 1253, 1224, 1210, 776, 752, 708 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 275nm ($\log \epsilon$ 4.15), 285nm (4.18), 295nm (4.13) und 358nm (4.34).

UV/VIS (Dioxan): 261nm ($\log \epsilon$ 4.12), 272nm (4.13), 282nm (4.13) und 356nm (4.24).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.58, N-arom. m um 7.07, m um 7.50 (sehr breit), NH 14.15 (breit).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (376.5)	Ber.	C 86.13	H 6.43	N 7.44
	Gef.	C 86.12	H 6.38	N 7.52

Verwendet man für diese Dianilsynthese ein mit Anilin verunreinigtes Azomethin, so läßt sich neben 10n etwas N,N'-Diphenyl-acetamidin isolieren; Schmp. $131\text{-}132.5^\circ$ (Lit. ²⁵⁵) 132°). Es wurde außerdem durch IR-, UV-, NMR-Spektrum und Analyse identifiziert.

Bis{N-[1-methyl-2-(1-naphthyl)-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17n

Der schwarzgrüne Komplex entsteht nach Verfahren K zu 71% mit Zersp. $231\text{-}233^\circ$ (aus Ethanol/Essigester (2:1)).

IR (KBr): CH 3047, 3025, 2918; starke Absorptionen bei 1588, 1533, 1527, 1482, 1446, 1434, 1421 (breit), 1368, 1345, 1207, 780, 700 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 276.5nm ($\log \epsilon$ 4.58), 286.5nm (4.60), 297nm

(4.54), 374nm (4.30), 620nm (2.86), Schulter bei 440nm (3.84).

UV/VIS (Dioxan): 275nm (log ϵ 4.59), 285nm (4.61), 295nm (4.54), 369nm (4.29), 620nm (2.87), Schulter bei 438nm (3.83).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 36, S. 106 und Tab. 41 im Anhang

$\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ (809.7)	Ber.	C 80.10	H 5.73	N 6.92
	Gef.	C 79.81	H 5.76	N 6.99

1-(1-Cyclohexenyl)-2-propanon und 1-(Cyclohexan-yliden)-2-propanon

Cyclohexanon, Acetessigsäure-ethylester und Natriumethylat werden nach Literaturangaben ²⁵⁶⁾ zu einem Gemisch aus den obigen Ketonen umgesetzt; Ausbeute 19% farbloses Öl mit Sdp. 75-77°/10Torr (verspiegelte Kolonne; Lit. ²⁵⁷⁾ 83°/12Torr, Lit. ²⁵⁶⁾ 58-65°/3Torr).

IR (Film): CH 3043, 2995, 2926 (breit), 2854, 2835; CO 1709 (stark) und 1683 (schwächer); starke Absorptionen bei 1617, 1447, 1436, 1352, 1227, 1170 und 1158cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH₂ m δ 1.65, 2CH₂ 2.02 (breit), CH₃ (Cyclohexenyl) s 2.07, CH₃ (Cyclohexan-yliden) s 2.10, CH₂ (Cyclohexan-yliden) m 2.82 (breit), CH₂ (Cyclohexenyl) s 2.97, Olefin (Cyclohexenyl) s 5.53 (breit), Olefin (Cyclohexan-yliden) s 5.91.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2)	Ber.	C 78.22	H 10.21
	Gef.	C 78.02	H 10.18

Das NMR-Spektrum zeigt 1-(1-Cyclohexenyl)-2-propanon und 1-(Cyclohexan-yliden)-2-propanon im Verhältnis 80:20. Kon ²⁵⁷⁾ konnte das gleiche Isomereengemisch nachweisen.

1-(1-Cyclohexenyl)-2-phenylimino-propan 25 (R=1-Cyclohexenyl)

Das obige Ketongemisch wird mit 1.1 Moläquivalenten Anilin und etwas Zinkchlorid in Benzol 21h am Wasserabscheider erhitzt (Verfahren C). Nach Filtration und Destillation bleiben 62% blaßgelbes Azomethin 25 (R=1-Cyclohexenyl) mit Sdp. 93-94°/5·10⁻³Torr.

IR (Film): CH 3075, 3055, 3023, 3018, 2993, 2925 (stark), 2890, 2854, 2835; CN 1652; starke Absorptionen bei 1593, 1484, 1446, 1437, 1362, 1248, 1071, 794, 744 und 697cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_2 m δ 1.62, CH_3 s 1.67 (E-Form), 2CH_2 m 1.98, CH_3 s 2.02 (Z-Form), CH_2 s 2.72 (breit, Z), CH_2 s 2.97 (breit, E), olefin. m 5.49 (breit), m 6.55 und 7.07.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}$ (213.3)	Ber.	C 84.46	H 8.98	N 6.56
	Gef.	C 84.34	H 9.04	N 6.69

Laut NMR-Spektrum überwiegt die E-Form mit ca. 60%; ein Isomer mit verschobener Doppelbindung oder mit Enaminstruktur liegt nicht vor.

N-[2-(1-Cyclohexenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilin 10o

Die Schiffbase 25 ($\text{R}=1\text{-Cyclohexenyl}$) wird nach Verfahren G, Variante 1, anionisiert und mit N-Phenyl-acetimidsäure-ethyl-ester 39b 68h zur Reaktion gebracht. Hydrolytische Aufarbeitung liefert 42% schwach gelbes Dianil mit Schmp. $112\text{--}113^\circ$ (dreimal aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3046, 3008, 2911, 2846, 2825; starke Banden bei 1615, 1598, 1588, 1549, 1540, 1496, 1482, 1270, 1258, 1213, 742 und 698cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 357nm ($\log \epsilon$ 4.21), in Dioxan 357nm (4.28), in CH_3OH 352nm (4.27).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_2 m δ 1.68 (breit), 2CH_3 s 1.95, 2CH_2 m 2.05 (breit), olefin. s 5.64 (breit), arom. m 6.98; NH 13.60 (breit).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (330.5)	Ber.	C 83.59	H 7.93	N 8.48
	Gef.	C 83.54	H 8.00	N 8.28

Die versuchte Hydrierung von 10o mit Pd/Aktivkohle oder PtO_2 in Ethanol/Essigester (1:1) bei 70° oder 100bar liefert nur Ausgangsprodukt (NMR). Unter noch schärferen Bedingungen entsteht ein nicht weiter identifiziertes Amin (IR, NMR). Ebensowenig gelingt die Bromierung von 10o mit Brom in Chloroform.

Bis{N-[2-(1-cyclohexenyl)-1-methyl-3-phenylimino-1-buten-1-yl]-anilinato-N,N'}nickel(II) 17o

Nach Verfahren K läßt sich der Komplex in schwarzgrünen Tafeln zu 48% herstellen; Zersp. $201\text{--}202^\circ$ (zweimal aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3070, 3053, 3010, 2942, 2919, 2848, 2825; starke

Banden bei 1591, 1528, 1483, 1447, 1433, 1347 (breit), 1310, 1301, 1209, 762 und 701cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 379nm ($\log \epsilon$ 4.26) und 620nm (2.87), Schulter bei 443nm (3.82).

UV/VIS (Dioxan): 374nm ($\log \epsilon$ 4.28) und 622nm (2.82), Schulter bei 441nm (3.78).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 35, S. 105 und Tab. 42 im Anhang

$\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (717.7)	Ber.	C 76.99	H 7.02	N 7.81
	Gef.	C 77.20	H 7.22	N 7.73

1-(2-Phenylethynyl)-2-propanon 24 ($\text{R}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$)

Das von Tiffeneau ²⁵⁸⁾ beschriebene Keton sollte zum Dianil 10 ($\text{R}^1=\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$) umgesetzt werden, doch ließen sich seine Angaben nicht reproduzieren. Folgende Versuche wurden durchgeführt (Schema 8):

a) Phenylethynylmagnesiumbromid 23 ($\text{R}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$) wurde in Ether mit Chloraceton bei $0-25^\circ$ zur Reaktion gebracht. Nachdem die letzten Solvensspuren auf dem Dampfbad verjagt waren, polymerisierte das Produkt entgegen den Literaturangaben (Sdp. $134^\circ/13\text{Torr}$) unter heftiger Eigenerwärmung zu einem zähen, teerigen Öl, das nur wenig Epichlorhydrin 151 enthielt (IR-, NMR-Vergleich).

b) Bei einem zweiten Syntheserversuch wurde das Epichlorhydrin 151 als Zwischenprodukt isoliert. Vorsichtige Hydrolyse mit Eiswasser lieferte 65% 1-Chlor-2-(2-phenylethynyl)-2-propanol 151 als hellbraunes, durchsichtiges Öl; Sdp. $146-147^\circ/11\text{Torr}$.

IR (Film): OH 3540, 3390; CH 3078, 3054, 2983, 2953, 2929; CC 2225; starke Absorptionen bei 1597, 1489, 1442, 1368, 1337, 1279, 1104, 1069, 754 und 689cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): Schulter bei 337nm ($\log \epsilon$ 2.29)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.63, OH 3.33 (breit), CH_2 s 3.65, arom. m 7.27.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}$ (194.7)	Ber.	C 67.87	H 5.70
	Gef.	C 68.25	H 5.88

Anschließend wurde die Grignardverbindung des Alkohols 151 mit Ethylmagnesiumbromid hergestellt (30min Rückfluß in

Ether). Das trockene Salz zersetzte sich beim Aufheizen auf 130°/0.1Torr abermals unter Verharzung.

- c) 2-Phenylethynyl-lithium reagiert in etherischer Chloracetonlösung bei 0-25° zu 47% 1-Methyl-1-(2-phenylethynyl)-oxiran 152, aber nicht zum Keton 24 ($R=C\equiv C-C_6H_5$). Es ist also Chlor intramolekular substituiert worden.
IR (Film): Kein OH; CH 3080, 3054, 3035, 2988, 2932, 2908, 2860; CC 2224; starke Banden bei 1597, 1489, 1444, 1380, 1335, 1290, 1188, 1066, 904, 814, 755 und 689cm⁻¹.
UV/VIS (Dioxan): 244nm (log ϵ 3.59), 273nm (2.90), 279nm (2.71).

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.60, CH d 2.68 und etwas breiteres d 2.98, AB-System mit J=6Hz, arom. m 7.29.

C ₁₁ H ₁₀ O (158.2)	Ber.	C 83.52	H 6.37
	Geft.	C 83.34	H 6.61

- d) Von 2-Phenylethynyl-lithium wird der Ether mit Stickstoff abgeblasen. Man nimmt in THF auf und erhitzt mit einem Moläquivalent des 1-Chlor-2-propanon-diethylacetals ²⁵⁹⁾ 15h zum Rückfluß. Die Hydrolyse liefert nur Ausgangsprodukte (NMR). Auch in siedendem Diglyme tritt keine Umsetzung ein.

e) 1-(2-Phenylethynyl-2-propanol 153

Lithium-phenylacetylid in Ether wird unter Rühren langsam mit der äquimolaren Menge Methyloxiran versetzt. Nach 8h unter Rückfluß ergibt die hydrolytische Aufarbeitung 54% der isomeren Alkohole 153, 153a und 153b im Verhältnis 48:25:27.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.10 (153a) mit J=7Hz, CH₃ d 1.28 (153) mit J=6Hz, CH₃ s 1.57 (153b), CH₂ d 2.52 (153) mit J=6Hz, OH 3.20 (breit), CH₂ d 3.40 (153a) mit J=7Hz, CH pseudo-q 3.97 (153) mit J=6Hz, arom. m 7.23.

Verwendet man als Solvens THF statt Ether, so bildet sich kein primärer Alkohol 153a. Fraktionierte Destillation liefert überwiegend den tert. Alkohol 153b mit Sdp. 80-85°/10 Torr (Lit. ²⁶⁰⁾ 29-30°/0.8Torr). Bei 132-133°/10Torr destillieren 7% sec. Alkohol 153, der nach längerem Stehen zu einem farblosen Glas mit Schmp. 31-34° erstarrt.

IR (KBr): OH breit um 3400; CH 3072, 3048, 3020, 2964, 2919, 2896, 2870; starke Absorptionen bei 1595, 1487, 1438, 1108, 1080, 1064, 933, 752 und 688cm^{-1} .

IR (CCl_4): OH 3618, 3583; CH 3076, 3052, 3028, 3017, 2966, 2935, 2896, 2870; starke Banden bei 1487, 1439, 1100, 1046 und 686cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): Längstwellige Bande bei 279nm ($\log \epsilon$ 2.61)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 d δ 1.33 mit $J=6\text{Hz}$, CH_2 d 2.57 mit $J=6\text{Hz}$, OH 3.98, CH sext. 4.03 mit $J=6\text{Hz}$, arom. m 7.25.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2)	Ber.	C 82.46	H 7.55
	Gef.	C 82.15	H 7.57

f) 1-(2-Phenylethynyl)-2-propanon 24 ($\text{R}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$) ²⁶¹⁾

Die Oxydation des Alkohols 153 mit Chrom-Pyridin-Komplex bei Raumtemp. führt zu unbekannten Produkten (IR, NMR). Sie gelingt im zweiphasigen System: Zu 20mmol 153 in 25ml Benzol tropft man unter starkem Rühren und Eiskühlung 1.33 Val Natriumdichromat. $2\text{H}_2\text{O}$ in 20ml 2N Schwefelsäure und 3.0ml konz. Schwefelsäure. Nach 48h bei 40° werden aus der org. Phase 75% des öligen, mit wenig Alkohol und Polymerisaten verunreinigten Ketons 24 ($\text{R}=\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$) isoliert.

IR (Film): CC 2215, CO 1745 (stark).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 2.22, CH_2 s 3.33, arom. m 7.27.

Dieses Verfahren ließ sich aber nicht auf einen größeren Ansatz mit 50mmol Alkohol übertragen. Die Synthese mußte aufgegeben werden.

N-(1-Ethyl-2-methyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilin 10p

Das aus 3-Pentanon und Anilin bereitete Azomethin 28 ($\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$; s. 9c) wird nach Verfahren G, Variante 1, anionisiert und mit N-Phenyl-propionimidsäure-ethylester 39c 50h erhitzt. Obwohl die Umsetzung noch nicht quantitativ ist, erniedrigt längeres Erhitzen die Ausbeute. Nach Hydrolyse und Abziehen der Ausgangskomponenten bis $80^\circ/10^{-3}\text{Torr}$ bleiben 65% rohes 10p, das sich durch Chromatographie mit bas. Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) zersetzt. Zweimalige Destillation bei $140-145^\circ$ (Badtemp.) / 10^{-3}Torr liefert (neben Zersetzungsprodukten) zähflüssiges, gelbes Dianil.

IR (Film): NH schwach 3380 und 3300; CH 3070, 3053, 3019, 2970,

2934, 2869; CN 1650; starke Banden bei 1620, 1588, 1535, 1496, 1483, 1226, 748 und 696cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): Schulter bei 342nm ($\log \epsilon$ 3.47)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): Ethyl- CH_3 m 51.07, 2- CH_3 s 1.83 und 1.97, CH_2 m um 2.20, arom. m 6.97 (sehr breit), NH 13.30.

IR- und NMR-Spektren (zwei CH_3 -Singulets, mehrfache CH_2 -Absorptionen, schwache NH) deuten auf Hufeisenform 10 und trans-Form 44a hin.

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (292.4)	Ber.	C 82.15	H 8.27	N 9.58
	Gef.	C 82.31	H 8.40	N 9.28

Bis[N-(1-ethyl-2-methyl-3-phenylimino-1-penten-1-yl)-anilinato-N,N'] nickel(II) 17p

Der äußerst hydrolyseempfindliche Komplex wird nach Verfahren K hergestellt. Die Extraktion mit kaltem Pentan liefert 1.4% schwarzgrüne Quader mit Zersp. $175\text{--}176^\circ$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3070, 3056, 3020, 2974, 2955, 2926, 2900, 2865; starke Absorptionen bei 1589, 1522, 1465, 1417, 1367, 1355, 1306, 1294, 1234, 1206, 1164, 1023, 1013, 760, 751, 697 und 692cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 43

$\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ (641.6)	Ber.	C 74.89	H 7.23	N 8.73
	Gef.	C 74.74	H 7.25	N 8.71

N-(2-Methyl-3-phenylimino-1-tert-butyl-1-penten-1-yl)-anilin 10q

3-Phenylimino-pentan 40 ($\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$) wird wie im vorangegangenen Versuch deprotoniert und mit N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d 16h erhitzt, wobei sich Lithiumchlorid abscheidet. Hydrolyse und Destillation i. Hochvak. liefern 50% gelbes, zähflüssiges Dianil mit Sdp. $140^\circ/10^{-4}\text{Torr}$.

IR (Film): NH 3395 (schwach); CH 3077, 3058, 3026, 2966 (stark), 2934, 2904, 2875; CN 1652; starke Absorptionen bei 1621, 1587, 1479, 1454, 1359, 1233, 1184, 1162, 1067, 757, 747 und 691cm^{-1} .

IR: In Cyclohexan, CCl_4 und Dioxan sehr ähnliche Spektren wie oben, während 24h tritt Hydrolyse ein (CO ca. 1700cm^{-1}).

Tabelle 43: Resonanzabsorptionen ν [Hz] gegen TMS und reduzierte Verschiebungen δ [ppm] gegen den freien Liganden des Komplexes $17p$ in $(CDCl_2)_2$

Signal	rel. Int.	ν Ligand in CCl_4	ν δ	-55.0	-36.0	Temperatur [°C]		+44.5	+69.0
NpH	2	+416 ± 15	ν δ	-2150 +31.3	-1873 +30.3	-29.0	+27.0		
NoH	4	+416 ± 15	ν δ			-1360 +24.2	-1089 +25.2	-1266 +29.9	
$\beta'CH_2$	4	+132 ± 12	ν δ		-1546 +22.2	-1465 +21.8	-1174 +21.9	-1087 +21.6	
$\gamma'CH_3$	6	+64 ± 7	ν δ	+550 -5.9	+515 -6.0		+393 -5.5	+372 -5.5	+355 -5.6
NmH	4	+416 ± 15	ν δ	+2190 -21.6	+2036 -21.5	+1971 -21.2	+1664 -20.9	+1595 -20.9	+1510 -20.9
μ_a)					3.25		3.11		

a) magnet. Dipolmoment in B.M.

UV/VIS: In Cyclohexan 275nm (log ϵ 3.64), in CCl_4 274nm (3.90), in Dioxan 274nm (3.87), in Methanol 270nm (3.80).

In keinem Fall ändert sich das UV-Spektrum im Ablauf von 24h.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 sehr breites m um δ 1.08, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ s 1.28, s 1.30 (intensiv) und s 1.42 (schwach), CH_2 q 1.85 und q 1.98, J jeweils 7Hz, 2-H q 3.90 und q 4.67 (schwächer), J jeweils 7Hz, sehr breites arom. m 6.80.

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (320.5)	Ber.	C 82.45	H 8.81	N 8.74
	Gef.	C 82.61	H 8.80	N 8.56

10q bildet nach Verfahren I und K keinen Nickelkomplex.

N-(2-Ethyl-3-phenylimino-1-propyl-1-hexen-1-yl)-anilin 10r

4-Phenylimino-heptan 40 ($\text{R}^1=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$, s. 9d) wird nach Verfahren G, Variante 1, metalliert und mit N-Phenyl-butyrimidsäure-ethylester 39 ($\text{R}^3=\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X}=\text{OC}_2\text{H}_5$; Abschnitt 15.7) 42h zur Reaktion gebracht. Nach dem Abziehen der Ausgangsverbindungen bleiben 50% öliges Dianil, das kein kristallines Perchlorat bildet. Die Reinigung durch Destillation liefert bei 140° Badtemp./ 10^{-3} Torr ein zähes, orange-farbenes Öl.

IR (Film): NH 3290 (schwach); CH 3074, 3056, 3024, 3018, 2963, 2932, 2875; CN 1640; starke Absorptionen bei 1593, 1484, 1463, 1209, 1166, 749 und 696cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): Schulter bei 352nm (log ϵ 3.17)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): γCH_3 und $2\delta'\text{CH}_3$ m um δ 0.92, $\gamma'\text{CH}_2$ m um 1.69 (breit), βCH_2 und $2\beta'\text{CH}_2$ m um 2.12 (breit), tert. CH t 3.57 (CH-Form) mit $J=7\text{Hz}$, arom. m 6.57 und 7.08, NH 1253 (breit).

Laut NMR-Spektrum liegt die Base 10r außer in der cis-Form 10 (NH δ 12.53, 3290cm^{-1}) zu rund 60% in der CH-Form 44 vor.

Im IR-Spektrum war keine Amidin-Bande sichtbar.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_2$ (334.5)	Ber.	C 82.59	H 9.03	N 8.38
	Gef.	C 82.80	H 8.98	N 8.55

Bis[N-(2-ethyl-3-phenylimino-1-propyl-1-hexen-1-yl)-anilinato-N,N'] nickel(II) 17r

Das Anion 41 des Dianils 10r bringt man nach Verfahren K 85h bei 55° zur Reaktion. Nachdem das Solvens entfernt ist, liefert

die Extraktion mit Benzol ein schwarzes Öl, das mit eiskaltem Hexan gewaschen wird und bei 0° 2% schwarzblaue Quader 17r mit Zersp. 142-143.5° abscheidet.

IR (KBr): CH 3068, 3052, 3015, 2952 (stark), 2920, 2861; starke Banden bei 1590, 1519, 1465, 1450, 1427, 1353, 1286, 1216, 1047 und 696cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 382nm (log ε 4.15) und 624nm (2.81), Schulter bei 450nm (3.81).

¹H-NMR (Cl₂CD-CDCl₂ bei +27°): 2BH +2550Hz, 4NmH +1645, 4γ'H +393, 6δ'H +90, 3γ'H -200, 4NoH -1025, 4β'H -1160, 2NpH -1340. Reduzierte Verschiebungen: BH -40.8ppm, NmH -20.7, γ'H -4.9, δ'H -0.6, γ'H +4.3, β'H +21.6, NoH +24.2, NpH +29.5.

C ₄₆ H ₅₈ N ₄ Ni (725.7)	Ber.	C 76.13	H 8.06	N 7.72
	Gef.	C 75.81	H 7.91	N 7.98

1-Phenylthio-2-propanon

Nach Literaturangaben ²⁶²⁾ werden Thiophenol und Chloraceton zum obigen Keton umgesetzt; Ausbeute 74% farbloses Öl mit Sdp. 135-137°/11Torr, das im Kühlschrank zu farblosen Kristallen mit Schmp. 30-33° (Lit. ²⁶²⁾ 30-33°) erstarrt.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.08, CH₂ s 3.53, arom. m 7.17.

1-Phenylthio-2-propanon-diethylacetal 26 (R=S-C₆H₅)

Verfahren D liefert das Acetal zu 74% als farbloses Öl mit Sdp. 151°/11Torr.

IR (Film): CH 3070, 3054, 2973 (stark), 2925, 2879; starke Absorptionen bei 1583, 1480, 1438, 1388, 1374, 1256, 1211, 1154, 1127, 1089, 1077, 1052, 1025, 948, 737 und 689cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 254nm (log ε 3.97)

¹H-NMR (CCl₄): Ethyl-CH₃ t δ 1.10 mit J=7Hz, CH₃ s 1.40, CH₂ s 3.08, Ethyl-CH₂ q 3.42 mit J=7Hz, arom. m 7.17.

C ₁₃ H ₂₀ O ₂ S (240.4)	Ber.	C 64.97	H 7.38	S 13.34
	Gef.	C 65.24	H 8.44	S 13.68

2-Phenylimino-1-phenylthio-propan 25 (R=S-C₆H₅)

Die Darstellung des Azomethins nach Verfahren C in Benzol liefert nur geringe Mengen Produkt. Erhitzt man dagegen das Acetal 26 (R=S-C₆H₅) mit Anilin und etwas Zinkchlorid langsam auf 150-

160° Badtemp., so wird Ethanol freigesetzt (Verfahren D). Aus dem Rückstand destilliert das Azomethin bei 128°/4.10⁻³Torr als Öl, das aus Ethanol gelbe, hygroskopische Kristalle abscheidet; Ausbeute 50% mit Schmp. 37-39°.

IR (KBr): CH 3048, 2916, 2850; CN 1651; starke Banden bei 1592, 1483, 1439, 1364, 740, 697 und 689cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): Schultern bei 247nm (log ε 3.86) und 286nm (3.53).

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.78 (E-Form) und s 2.23 (Z-Form), CH₃ sehr schwaches t 2.03 (Enamin) mit J ca. 1Hz, CH₂ s 3.37 (Z) und s 3.70 (E), NH 3.57 (breit), sehr schwaches olefin. Signal 4.87 (breit), arom. m 6.40 und 7.18.

Das NMR-Spektrum zeigt neben den beiden Azomethinen 25 (85% E-Form) auch einen geringen Anteil des isomeren Enamins.

C₁₄H₁₅NS (241.4)

Ber.	C 74.65	H 6.26	N 5.80	S 13.28
Gef.	C 74.43	H 6.14	N 5.46	S 13.73

N-(1-Methyl-3-phenylimino-2-phenylthio-1-buten-1-yl)-anilin 10s

Nach Verfahren G wird das Anion 41 des obigen Azomethins mit N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b 72h zum Sieden erhitzt. Nicht umgesetzter Imidester destilliert bis 60°/4.10⁻³Torr ab, das zurückbleibende Öl kristallisiert nach hartnäckigem Anreiben aus 2-Propanol in gelben Plättchen; Ausbeute 36% mit Schmp. 103-105° (aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3058, 3019, 2990; starke Absorptionen bei 1594, 1576, 1530, 1490, 1480, 1471, 1420, 1410, 1363, 1320, 1256, 1218, 761, 736, 710, 696 und 689cm⁻¹.

UV/VIS: In CCl₄ 347nm (log ε 4.25), in Dioxan 346nm (4.26).

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 2.25, N-arom. m um 7.12, C-arom. pseudo-s 7.20, NH 14.95 (flach).

C₂₃H₂₂N₂S (358.5)

Ber.	C 77.06	H 6.19	N 7.67	S 8.94
Gef.	C 77.22	H 6.22	N 7.81	S 9.10

Bis[N-(1-methyl-3-phenylimino-2-phenylthio-1-buten-1-yl)-anilinato-N,N'] nickel(II) 17s

Der Komplex entsteht nach Verfahren K zu 34% in schwarzgrünen

Spießen; Zersp. 95-98° (aus Ethanol/Essigester (3:1)).

IR (KBr): CH 3055, 3024, 3015, 2959, 2921, 2846; starke Absorptionen bei 1591, 1580, 1513, 1484, 1474, 1437, 1420, 1369, 1347, 1208, 1022, 767, 759, 735, 719 und 692cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 348nm (log ε 4.17) und 625nm (2,81), Schulter bei 450nm (3.62).

UV/VIS (Dioxan): 346nm (log ε 4.17) und 625nm (2,81), Schulter bei 440nm (3.66).

¹H-NMR: s. Abbild. 37, S. 108 und Tab. 44 im Anhang

C₄₆H₄₂N₄S₂Ni (773.72)

Ber.	C 71.41	H 5.47	N 7.24	S 8.29
Gef.	C 71.20	H 5.74	N 7.09	S 8.06

Will man den Schwefel des Komplexes 17s mit 3-Chlorperbenzoesäure in Chloroform bei -30° oxydieren, so beobachtet man eine rasche Entfärbung der schwarzgrünen Lösung. Die IR- und NMR-Spektren zeigen den Liganden 10s.

1-Phenylsulfoxy-2-propanon 24 (R=SO-C₆H₅)

Zu 1-Phenylthio-2-propanon in Aceton ²⁶³⁾ wird die äquimolare Menge 30-proz. H₂O₂ getropft und die Lösung 48h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Methylenchlorid schüttelt man fünfmal mit Wasser aus, bis die wäßrige Phase nicht mehr oxydierend wirkt. Das NMR-Spektrum des Rohöls zeigt neben dem Sulfoxid noch etwa 10% Sulfid, das sich durch Säulenchromatographie (Absorbens Kieselgel; Laufmittel Methylenchlorid) bequem abtrennen läßt; Ausbeute 80% farblose Nadeln mit Schmp. 75° (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3048, 2990, 2947, 2903, 2880; CO 1710; starke Banden bei 1444, 1357, 1341, 1149, 1088, 1036, 998, 750, 730 und 689cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 254nm (log ε 3.56)

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 2.27, CH₂ s 3.92, arom. m 7.63.

C ₉ H ₁₀ O ₂ S (182.2)	Ber.	C 59.32	H 5.53	S 17.59
	Gef.	C 59.02	H 5.46	S 17.58

Die von Caló ²⁶⁴⁾ und Mitarbeitern beschriebene Oxydation des Sulfids 24 (R=SO-C₆H₅) mit 2,4,4,6-Tetrabromo-2,5-cyclohexadie-

non ²⁶⁵) gelingt nicht.

2-Cyano-2-phenylamino-1-phenylsulfoxy-propan 27 (R=SO-C₆H₅)

Verfahren E liefert das α -Anilino-nitril aus dem Keton 24 (R=SO-C₆H₅) zu 34% in farblosen Kristallen; Schmp. 135-136.5° (dreimal aus Hexan).

IR (KBr): NH (scharf) 3340; CH 3054, 3034, 3018, 2999, 2969, 2909; CN 2220 (sehr schwach); starke Absorptionen bei 1598, 1511, 1488, 1439, 1313, 1260, 1111, 1080, 1034, 1019, 757, 749, 721, 698 und 686cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): Erste Schulter bei 286nm (log ϵ 3.23)

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 1.88, CH₂ s 3.23, NH 5.17 (breit), N-arom. m 7.10, C-arom. s 7.50.

C₁₆H₁₆N₂OS (284.4)

Ber.	C 67.58	H 5.67	N 9.85	S 11.27
Gef.	C 67.93	H 5.74	N 9.65	S 11.31

2-Phenylimino-1-phenylsulfoxy-propan 25 (R=SO-C₆H₅)

Alkalische Aufarbeitung des obigen α -Anilino-nitrils nach Verfahren E ergibt 90% braunes, öliges Azomethin, das nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°/15Torr analytisch rein zurückbleibt. Temperaturerhöhung auf 130°/10⁻³Torr führt zur Verkohlung des Produkts.

IR (Film): NH 3245, 3185 und um 3080; CH 3048, 3028, 2970, 2912; CN 1650 breit; starke meist breite Banden bei 1582, 1525, 1482, 1440, 1383, 1364, 1323, 1249, 1082, 1067, 1044, 1015, 991, 945, 795, 745 und 690cm⁻¹.

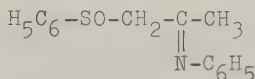
UV/VIS (Dioxan): 273.5nm (log ϵ 3.86) und 289nm (3.87)

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ s δ 1.80 (E-Form) und s 2.28 (Z-Form), CH₃ s 2.33 (Enamin), CH₂ s 3.47 (Z) und s 3.73 (E), olefin. s 5.48, arom. m zentriert um 6.38, 7.02 und 7.40, NH 8.07 (Enamin). Das NH-Proton des Enamins tauscht mit D₂O rasch aus. Nach 4d in Lösung bleibt das Isomerenverhältnis nahezu unverändert (NMR).

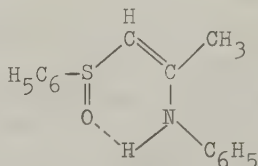
C₁₅H₁₅NOS (257.4)

Ber.	C 70.01	H 5.88	N 5.44	S 12.46
Gef.	C 69.86	H 6.20	N 5.35	S 12.35

Das NMR-Spektrum zeigt neben den Azomethinen 25 (E/Z-Verhältnis 81:19) das isomere Enamin (12% der Gesamtmenge), dessen



25 (R=SO-C₆H₅)



Enamin

NH-Proton zum Sauerstoff der Sulfoxygruppe verbrückt ist.

Versuch zur Darstellung des Dianils 10 (R¹=R³=CH₃, R²=SO-C₆H₅, R⁴=C₆H₅)

Will man das quantitativ gebildete Anion 41 des Azomethins 25 (R=SO-C₆H₅) nach Verfahren G mit N-Phenyl-acetimid-säure-ethyl-ester 39b zur Reaktion bringen, so ist nach 3d keine Dianilbildung feststellbar (NMR). Wahrscheinlich wird die Nucleophilie des Azomethin-Anions 41 durch die benachbarte Phenylsulfoxy-Gruppe so weit herabgesetzt, daß es mit dem Imidester nicht mehr reagiert. Zur geglückten Dianilsynthese vgl. 10s.

1-Phenylsulfonyl-2-propanon 24 (R=SO₂-C₆H₅)

- a) Phenylthio-aceton wird nach allgemeinen Angaben von Stirling²⁶⁶⁾ mit Peressigsäure behandelt. Extraktion mit Ether liefert ein Öl, aus dem 6.7% farbloses Sulfon kristallisieren; Schmp. 57-58° (aus Benzol/Hexan 1:1, Lit.²⁶⁷⁾ 57°). IR (KBr): CH 3063, 3054, 2998, 2970, 2923; CO 1722; starke Banden bei 1582, 1447, 1363, 1321, 1308, 1298, 1150 (SO), 1084, 747, 721 und 688cm⁻¹. UV/VIS (Methanol): Längstwellige Bande bei 272nm (log ε 2.97), Schulter bei 293nm (2.02). ¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 2.33, CH₂ s 4.23, arom. m um 7.57 und 7.87.

C ₉ H ₁₀ O ₃ S (198.4)	Ber.	C 54.53	H 5.09	S 16.17
	Gef.	C 54.86	H 4.93	S 16.47

b) Natrium-benzolsulfonat ²⁶⁸⁾, dessen Säure ²⁶⁹⁾ aus Benzol-sulfochlorid und Natriumsulfit zu 81% hergestellt wurde, läßt man nach Literaturangaben ²⁶⁷⁾ mit Chloraceton in Ethanol reagieren; Ausbeute 73% Sulfon 24 ($R=SO_2-C_6H_5$) mit Schmp. 57-58° (aus 80-proz. Ethanol).

1-Phenylsulfonyl-2-propanon-diethylacetal 26 ($R=SO_2-C_6H_5$)

Das Acetal bildet sich nach Verfahren D zu 87% in farblosen Kristallen; Schmp. 63-64° (aus 2-Propanol).

IR (KBr): CH 3064, 2980, 2940, 2925, 2890, 2862; starke Absorptionen bei 1446, 1387, 1311, 1304, 1289, 1278, 1144 (SO), 1122, 1115, 1084, 1050, 958, 868, 748 und 686cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): Längstwellige Bande bei 272nm (log ε 2.87)

¹H-NMR (CCl₄): Ethyl-CH₃ t δ 0.95 mit J=7Hz, CH₃ s 1.58, CH₂ q 3.28 mit J=7Hz, CH₂ s 3.35, arom. m zentriert um 7.52 und 7.87.

C ₁₃ H ₂₀ O ₄ S (272.4)	Ber.	C 57.33	H 7.40	S 11.77
	Gef.	C 57.60	H 7.35	S 11.97

2-Cyano-2-phenylamino-1-phenylsulfonyl-propan 27 ($R=SO_2-C_6H_5$)

Phenylsulfonyl-aceton wird nach Verfahren E zum α-Anilino-nitril umgesetzt; Ausbeute 97% mit Schmp. 77-80°. Nach zweimaligem Umlösen aus Ethanol schmelzen die farblosen Kristalle bei 81.5-82.5°.

IR (KBr): NH 3366 (scharf); CH 3110, 3057, 3035, 3003, 2995, 2945; CN 2242; starke Absorptionen bei 1602, 1527, 1501, 1446, 1312, 1306, 1276, 1178, 1155 (SO), 1082, 748, 739, 728, 691 und 681cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 273.5nm (log ε 3.41), Schulter bei 283nm (3.17).

UV/VIS (Dioxan): 273nm (log ε 3.34) und 282nm (3.21)

¹H-NMR (CDCl₃): CH₃ s δ 1.92, CH₂ d 3.58 und d 3.69, AB-System mit J=14Hz, NH ca. 4.48, arom. m um 7.07 und 7.70.

C₁₆H₁₆N₂O₂S (300.4)

Ber.	C 63.98	H 5.37	N 9.33	S 10.67
Gef.	C 64.04	H 5.47	N 9.05	S 10.93

2-Phenylimino-1-phenylsulfonyl-propan 30

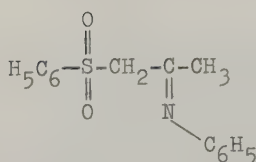
Will man das Azomethin 30 aus Anilin und Phenylsulfonyl-aceton

(Verfahren C) oder dessen Acetal 26 ($R=SO_2-C_6H_5$, Verfahren D) herstellen, so bilden sich hauptsächlich Harze. Destillation i. Hochvak. führt zu beinahe vollständiger Zersetzung. Erfolgreich verläuft dagegen die Synthese aus dem α -Anilino-nitril 27 ($R=SO_2-C_6H_5$; Verfahren E). Nachdem Methylenchlorid bei $5 \cdot 10^{-4}$ Torr abgezogen wurde, bleiben 98% der blaßgelben öli- gen Schiffbase.

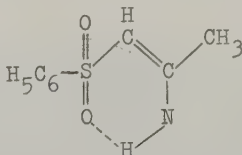
IR (Film): NH 3319; CH 3055, 3022, 2990, 2918; CN 1653; starke Absorptionen bei 1609, 1591, 1579, 1493, 1481, 1444, 1400, 1317, 1305, 1280; SO 1150 und 1128; 1080, 796, 746, 718, 695 und 685cm^{-1} .

IR (CCl_4): NH 3305; CH 3065, 3028 und 2922cm^{-1} .

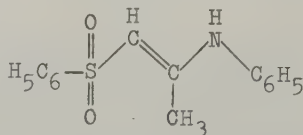
UV/VIS (Dioxan): 294nm ($\log \epsilon$ 3.94)



30E



29Z



29E

Das NMR-Spektrum zeigt ein Gemisch aus den Azomethinen 30E und 30Z und den isomeren Enaminen 29E und 29Z im Verhältnis 61:11: 5:23.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s 1.85 (29Z), s 1.95 (30E), s 2.21 (29E), s 2.38 (30Z), CH_2 s 3.80 (30Z) und s 4.03 (30E), olefin. s 4.72 (29Z) und s 5.40 (29E), arom. m 6.27 (30E,Z), 7.00, 7.42 und 7.75, NH 9.07 (breit, 29Z).

$C_{15}H_{15}NO_2S$ (273.4)

Ber.	C 65.91	H 5.53	N 5.12	S 11.73
Gef.	C 65.99	H 5.56	N 5.13	S 11.61

Die intramolekulare Wasserstoffbrücke in 29Z ist so stabil, daß nach 5min Schütteln mit vierfachem Überschuß Deuteriumoxid noch kein H/D-Austausch erkennbar ist. Nach 24h haben dann sowohl

die Protonen am Stickstoff als auch die der Methin- und Methylen-Gruppen ausgetauscht, ohne daß Hydrolyse eintrat (NMR in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$).

Das ölige Isomerengemisch 29/30 erstarrt im Verlauf von 12h oder nach Zugabe von etwas Ether zu reinem Enamin 29E; farblose, feine Nadeln mit Schmp. 113-114°.

IR (KBr): NH 3294 (stark), 3200; CH 3115, 3053, 2970, 2930 (breit), 2853; CN 1645 (äußerst schwach); starke Banden bei 1607, 1585, 1530, 1493, 1443, 1331, 1289, 1261, 1125, 1073, 970, 796, 754, 709 und 689cm^{-1} .

Die SO-Bande der Azomethin-Form bei 1150cm^{-1} erscheint sehr schwach.

IR (Aceton- d_6): NH 3326; CH 3060; kein CN; starke Banden bei 1605, 1587, 1521, 1493 und 1443cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 293nm ($\log \epsilon$ 4.21)

^1H -NMR (Aceton- d_6): CH_3 s δ 2.28 (29E), NH 2.78 (breit); olefin. s 5.45 (29E), arom. m 7.17, 7.43 und 7.73.

Für 29E spricht neben dem olefinischen Proton die NH-Absorption bei δ = 2.78ppm (vgl. IR 3326cm^{-1}). Nach 45min sind von der NMR-Probe ca. 40% des Enamins 29E zum Anil 30E neben nur wenig 30Z umgelagert, nach 48h liegt ein stabiles Gleichgewicht von 29E:30E:30Z:29Z:30 = 43:7:20 vor (NMR). Die NH-Streckschwingung des IR-Spektrums in Aceton- d_6 ist im gleichen Zeitraum auf etwa ein Drittel zurückgegangen. Eine nach 48h aus der NMR-Lösung entnommene Probe kristallisiert in wenig Ether und schmilzt wie 29E bei 113-114°; Mischschmp. 113-114°.

Gibt man zu der restlichen NMR-Lösung den 15-fachen Überschuß Deuteriumoxid, so beobachtet man sofortigen H/D-Austausch nur am Enamin 29E; nach weiteren 3h haben sich im jetzt polareren Solvens 30E/Z zugunsten von 29E/Z (ca. 1:3) zurückgebildet (Schema 3). Anschließend tritt Hydrolyse ein.

Versuch zur Darstellung des Dianils 9 ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{R}^2=\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3=\text{CH}_3$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$)

Das nach Verfahren G hergestellte Anion 41 des 2-Phenylimino-1-phenylsulfonyl-propans 30 wird mit dem reaktiveren N-Phenylformimidsäure-ethylester 39a 76h unter Rückfluß erhitzt. Wie im Falle des Phenylsulfoxy-Derivats isoliert man nach Hydrolyse und Etherextraktion unverändertes Azomethin/Enamingemisch

30/29 (NMR des Rohprodukts). Der Imidester 39a fehlt, er hatte Phenylisonitril gebildet (Geruch, IR:CN 2120cm^{-1}).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Nucleophilie des anionisierten Azomethins 25 ($\text{R}=\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$) noch ausreicht, um mit Acetimid-ester 39b das entsprechende Dianil 10s zu bilden, während sich das Anion des Phenoxy-Derivats 25 ($\text{R}=\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$) nur mit dem elektrophileren Formimid-ester 39a zum Dianil 9h umsetzt. Die noch stärker desaktivierten Anionen der Sulfoxy- und Sulfon-Derivate 25 ($\text{R}=\text{SO}-\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) reagieren auch nicht mehr mit 39a.

15.15 1,3-Diimine 11 und deren Nickelkomplexe 18

Cyclopentanon-diethylacetal

Das Acetal wird nach Angaben von Schmidt ²⁷⁰⁾ (Verfahren D) hergestellt; Ausbeute 85% farbloses Öl mit Sdp. $52-54^\circ/11\text{Torr}$ (Lit. ²⁷¹⁾ $63-65^\circ/20\text{Torr}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t $\delta 1.12$ mit $J=7\text{Hz}$, 4CH_2 s 1.67 , CH_2 q 3.40 mit $J=7\text{Hz}$.

1-Phenylimino-cyclopentan 28 ($\text{R}^1/\text{R}^2=(\text{CH}_2)_3$)

Nach Verfahren D liefert Cyclopentanon-acetal ein goldgelbes, öliges Azomethin, das sich durch einmalige Vakuumdestillation unter Stickstoffatmosphäre nicht vollständig reinigen ließ; Ausbeute 33%, Sdp. $120-121^\circ/10\text{Torr}$ (Lit. ¹³⁾ $86-88^\circ/3\text{Torr}$, Lit. ²⁷²⁾ $129-131^\circ/19\text{Torr}$).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_2 m zentriert um $\delta 1.75$, syn- CH_2 m 1.98 , anti- CH_2 m 2.43 , arom. m 6.63 und 7.08 .

Die von Ziegler ²⁷³⁾ beschriebene Anilsynthese nach Verfahren C verläuft nicht zufriedenstellend.

N-(2-Phenyliminomethyl-1-cyclopenten-1-yl)-anilin 11a

Nach Verfahren G, Variante 1, bringt man das Anion 41 des obigen Azomethins mit N-Phenyl-formidsäure-ethylester 39a 46h zur Reaktion. Anschließend werden die Ausgangsstoffe bis $100^\circ/10^{-3}\text{Torr}$ abgezogen und der ölige Rückstand in 2-Propanol mit der äquimolaren Menge 70-proz. Perchlorsäure versetzt, wobei das dunkelrot glänzende 11a-Hydrogenperchlorat ausfällt; Ausbeute

55%, Zersp. 201-202° (aus 2-Propanol).

IR (KBr): NH 3335, 3308, 3250; CH 3058, 2960, 2910; starke Banden bei 1633, 1617, 1590, 1562, 1460, 1349, 1335, 1323, 1295, 1280, 1208, 1102 (breit), 1062 und 757cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 401nm (log ϵ 4.50), Schulter bei 487nm (2.92).

C ₁₈ H ₁₉ N ₂]ClO ₄ (362.8) Ber.	C 59.59	H 5.28	N 7.72
Gef.	C 59.53	H 5.20	N 7.57

Die freie Base 11a wird aus dem Perchlorat durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid als dunkelrotes Öl zu 89% erhalten.

¹H-NMR (CCl₄): 1CH₂ pseudo-q δ 1.83 mit J=6.5Hz, 2CH₂ q 2.50 mit J=6.5Hz, arom. m um 7.0, 3-H s 7.25, NH 11.0 (breit).

Das 11a-Hydrochlorid wurde kürzlich nach Verfahren H hergestellt ³³⁾.

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-1-cyclopenten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18a

Nach Verfahren I entstehen 20% schwarzroter Komplex, Zersp. 177-179° (zweimal aus Ethanol).

IR (KBr): CH 3070, 3048, 3020, 2959, 2938, 2842; starke Absorptionen bei 1581, 1574, 1467, 1440, 1420, 1311, 1287, 1214, 762, 745, 705 und 690cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 399nm (log ϵ 4.40), Schulter bei 490nm (3.58).

UV/VIS (Dioxan): 398nm (log ϵ 4.44), Schultern bei 491nm (3.61) und 640nm (2.48).

¹H-NMR: s. Abbild. 39, S. 117 und Tab. 45 im Anhang

C ₃₆ H ₃₄ N ₄ Ni (581.4) Ber.	C 74.37	H 5.89	N 9.64
Gef.	C 74.30	H 5.88	N 9.70

1-Phenylimino-cyclohexan 28 (R¹/R²=(CH₂)₄)

Aus Cyclohexanon erhält man nach Verfahren C in Toluol das farblose, ölige Azomethin; Ausbeute 54%, Sdp. 144°/18Torr (Lit. ⁷⁾ 157°/30Torr aus dem Acetal, Lit. ²⁷⁴⁾ 139-142°/19Torr).

IR (Film): CH 3075, 3055, 3022, 2928, 2858; CN 1664, 1655; starke Banden bei 1591, 1483, 1447, 1233, 1193, 782, 732 und 695cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 3CH_2 pseudo-s δ 1.68, syn- CH_2 2.12, anti- CH_2 2.38, arom. m 6.55 und 7.06.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ (173.3)	Ber.	C 83.19	H 8.73	N 8.08
	Gef.	C 83.16	H 8.76	N 8.10

Anionisierung des Cyclohexanon-anils 28 ($\text{R}^1/\text{R}^2=(\text{CH}_2)_4$)

Methylolithium und Methylmagnesiumjodid in Ether reagieren mit Phenylimino-cyclohexan 28 teilweise unter Addition an die CN-Doppelbindung. Die konkurrierende Deprotonierung des Azomethins bei gleichzeitiger Methanfreisetzung kommt praktisch nicht zum Zug (Volumenbestimmung, NMR). Saure Hydrolyse des Reaktionsprodukts und anschließende Säure/Base-Trennung liefern im Neutralteil Cyclohexanon (IR-, NMR-Vergleich), der Basenteil besteht aus Anilin und wenig N-(1-Methylcyclohexyl)-anilin (NMR). Anilin wird abdestilliert und die zurückbleibende sec. Base durch ihr NMR-Spektrum identifiziert.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 s δ 1.27, 5CH_2 m um 1.47, NH s 3.17, arom. m um 6.60ppm.

Bei -30° setzen Methylolithium und Methylmagnesiumjodid aus dem Azomethin überhaupt kein Methan frei.

Gibt man Cyclohexanon-anil 28 zu der äquimolaren Menge Lithium-diisopropylamid (Verfahren G, Variante 2), so ist nach Aufarbeitung mit Deuteriumoxid kein D-Einbau nachweisbar. Erst wenn man 28 gemäß Verfahren G, Variante 1, mit 0.2 Moläquivalenten Diisopropylamin versetzt und Methylolithium langsam zutropft, entsteht das Anion 41 neben 98% Methan.

Die Alkylierung von 41 erfolgt mit Ethyljodid vorwiegend am Kohlenstoff, mit Triethyloxonium-Salz am Stickstoff ³²⁾. Auch bei den folgenden Acylierungsversuchen zeigt sich dieser ambidente Charakter: Mit Imidester 39a erhielt ich nur C-Acylierung, mit Imidchlorid 39d nur N-Acylierung.

N-(2-Phenyliminomethyl-1-cyclohexen-1-yl)-anilin 11b

Die etherische Lösung des nach Verfahren G, Variante 1, hergestellten Azomethin-Anions 41 liefert nach 36h Kochen mit einem Moläquivalent N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a 96% gelb-oranges Rohöl, das sich bei Destillation i. Hochvak. (Sdp. $173-175^\circ/10^{-4}\text{Torr}$) größtenteils zersetzt. Aus 2-Propanol fallen

hellgelbe Kristalle des Diimins 11b, die sich an der Luft rasch dunkel färben; Ausbeute 81%, Schmp. 75° (zweimal aus 2-Propanol).

IR (CCl₄): Kein NH; CH 3078, 3063, 3025, 2940, 2862, 2838; CN 1642; starke Banden bei 1600, 1540 (breit), 1500, 1487, 1388, 1297, 1267, 1228 und 1160cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): 2CH₂ m δ 1.67, 2CH₂ m 2.40, arom. m 7.00 (breit), 3-H s 7.41, NH 11.4 (breit).

C ₁₉ H ₂₀ N ₂ (276.4)	Ber.	C 82.57	H 7.29	N 10.14
	Gef.	C 82.35	H 7.12	N 10.15

Das 11b-Hydrochlorid wurde vor kurzem nach Verfahren H hergestellt ³³⁾.

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-1-cyclohexen-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 18b

Nach Verfahren K erhält man den schwarzroten Komplex mit 50% Ausbeute; Zersp. 215-217° (viermal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3058, 3021, 2937, 2857, 2830; starke Banden bei 1591, 1568, 1462, 1437, 1407, 1340, 1331, 1310, 1213, 1168, 762, 700 und 692cm⁻¹.

IR (CCl₄): Nahezu identisch mit Spektrum in KBr.

UV/VIS (CCl₄): 395nm (log ε 4.32), Schultern bei 474nm (3.70) und 692nm (2.68).

UV/VIS (Dioxan): 395nm (log ε 4.38), Schultern bei 472nm (3.68) und 625nm (2.65).

¹H-NMR: s. Abbild. 40, S. 119 und Tab. 46 im Anhang

C ₃₈ H ₃₈ N ₄ Ni (609.5)	Ber.	C 74.89	H 6.28	N 9.20
	Gef.	C 74.71	H 6.13	N 9.34

N-(1-Cyclohexen-1-yl)-N-(2,2-dimethyl-1-phenylimino-1-propyl)-
anilin 43 (R¹/R²=(CH₂)₄, R³=tC₄H₉, R⁴=C₆H₅)

Das nach Verfahren G, Variante 1, hergestellte Cyclohexanon-anil-Anion 41 wird mit N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d in Ether 36h erhitzt. Nach Hydrolyse isoliert man über die Säurephase 61% des obigen Amidins als farblose Kristalle. Es entsteht mit gleicher Ausbeute und Reinheit auch bei 2stündigem Kochen einer Chloroformlösung des Phenylimono-cyclohexans 28

mit dem Imidsäure-chlorid 39d und Triethylamin; Schmp. 104° (aus 2-Propanol).

IR (KBr): Keine NH; CH 3075, 3050, 3023, 2980, 2965, 2937, 2900, 2855, 2825; starke Banden bei 1608, 1587, 1490, 1481, 1360, 1278, 1240, 1189, 1116, 760, 700 und 691cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 275nm ($\log \epsilon$ 4.12), Schulter bei 313nm (3.76).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): (CH_3)₃C s 8.1.32, 2CH₂ m 1.53, 1CH₂ m 1.65, 1CH₂ m 2.02, olefin. t 5.20 mit J=4Hz, arom. m zentriert um 6.73.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (332.5)	Ber.	C 83.09	H 8.49	N 8.42
	Gef.	C 83.22	H 8.56	N 8.50

Nach 12h Rückflußkochen mit Triethylamin in Chlorbenzol bleibt das Amidin 43 unverändert, es lagert sich also nicht in das isomere und eigentlich gewünschte Diimin 10 ($\text{R}^1/\text{R}^2=(\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^3=\text{tC}_4\text{H}_9$, $\text{R}^4=\text{C}_6\text{H}_5$) um.

Nach Zusatz von Perchlorsäure kristallisiert das 43-Hydrogen-perchlorat in blaßgelben Nadeln; Ausbeute 88%, Zersp. $155-156^{\circ}$ (mit 2-Propanol gewaschen).

IR (KBr): NH 3245; CH 3055, 2960, 2935, 2855; starke Banden bei 1594, 1538, 1499, 1487, 1449, 1373, 1100 (breit), 1062, 768, 759, 697 und 688cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 271nm ($\log \epsilon$ 3.97), Schulter bei 306nm (3.84).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{N}_2$ [ClO_4 (432.9)]	Ber.	C 63.81	H 6.75	N 6.47
	Gef.	C 63.54	H 6.69	N 6.35

Strukturbeweis des obigen Amidins 43

Nach 1.5h Kochen mit halbkonz. Salzsäure liefert die Säure/Basse-Trennung 53% Anilin (IR- und NMR-Vergleich), 96% Pivalinsäure (IR, Schmp. und Mischschmp. $31-33^{\circ}$) und 53% Cyclohexanon (IR, NMR-Vergleich), dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon bei 161° schmilzt (Lit. ²⁷⁵) 160°).

Methylimino-cyclohexan 40 ($\text{R}^1/\text{R}^2=(\text{CH}_2)_4$, $\text{R}^4=\text{CH}_3$)

Die Kondensation bedarf der Protonenkatalyse ²⁷⁶): Zu 40.0g (408mmol) Cyclohexanon und 1.5g (20mmol) Methylammoniumchlorid werden unter Eiskühlung und Rühren 100ml (ca. 1.0mol) wäßriges Methylamin so langsam getropft, daß sich kein Gas entwickelt. Nach 1h versetzt man bei 0° mit 200ml Ether, gibt während 1h

langsam 130g (2mol) Ätzkali zu und rührt weitere 2h bei 0°. Die Etherphase wird über Ätzkali getrocknet, abfiltriert und nach dem Einengen an der Vigreuxkolonne fraktioniert; Ausbeute 88% farblose Flüssigkeit mit Sdp. 94-97°/105Torr (Lit. ²⁷⁷) Sdp. 70-74°/35Torr).

¹H-NMR (CCl₄): 3CH₂ m δ 1.63, 2CH₂ m 2.18, CH₃ s 2.97.

N-[2-(1-Methyliminoethyl)-1-cyclohexen-1-yl]-methylamin 11c

Nach Verfahren G, Variante 1, wird das Anion 41 des obigen Azomethins mit N-Methyl-acetimidssäure-methylester 39e 36h unter Rückfluß gekocht. Das NMR-Spektrum des Rohprodukts 11c zeigt das zum verwaschenen Triplett (δ 5.30ppm) aufgespaltene Proton der CH-Form 44. Die Reinigung des Diimins durch Destillation führt zu Harzen, der Nickelkomplex läßt sich nicht herstellen.

N-[2-(1-Phenyliminoethyl)-1-cyclohexen-1-yl]-anilin 11d

Das Anion 41 des 1-Phenylimino-cyclohexans 28 (R¹/R²=(CH₂)₄) liefert nach 36h Kochen mit N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b rohes 11d, dessen NMR-Spektrum wie bei 11c die CH-Form 44 erkennen läßt. Reinigung und Nickelkomplexbildung des Dianils 11d schlugen ebenfalls fehl.

4-Methyl-1-phenylimino-cyclohexan 28 (R¹/R²=CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CH₂)

Verfahren C liefert nach 11h in Xylol die Schiffbase als farblose Flüssigkeit; Ausbeute 64% mit Sdp. 136-137°/10Torr (Lit. ⁷) 149-150°/18Torr ohne Angabe der Methylposition).

IR (Film): CH 3073, 3055, 3022, 2948, 2920, 2863, 2845; CN 1655; starke Absorptionen bei 1591, 1497, 1483, 1453, 1438, 1250, 1190, 792, 777, 731 und 694cm⁻¹.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ d δ 0.90 mit J=5Hz, 3CH₂ breites m ca. 1.70, 1CH₂ und tert. CH m 2.37, arom. m 6.55 und 7.05.

C ₁₃ H ₁₇ N (187.3)	Ber.	C 83.37	H 9.15	N 7.48
	Gef.	C 83.15	H 9.05	N 7.41

N-(4-Methyl-2-phenyliminomethyl-1-cyclohexen-1-yl)-anilin 11e

Die Darstellung erfolgt nach Verfahren G, Variante 1, aus dem

Anion 41 der voranstehenden Schiffbase mit N-Phenyl-formimid-säure-ethylester 39a (46h Rückfluß). Nach dem Abdestillieren der Ausgangsstoffe i. Hochvak. erhält man ca. 80% orangegelbes Rohöl 11e, dessen Perchlorat in 1-Propanol kristallisiert; Ausbeute 47% mit Zersp. 132° (aus Ethanol).

IR (KBr): NH scharf 3300, 3240; CH 3080, 3055, 2953, 2925, 2860; starke Absorptionen bei 1630, 1588, 1548 (breit), 1488, 1461, 1443, 1312 (breit), 1260, 1217, 1154, 1100 (sehr breit) und 760cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 399nm (log ε 4.49)

C ₂₀ H ₂₃ N ₂]ClO ₄ (390.9)	Ber.	C 61.46	H 5.93	N 7.17
	Gef.	C 61.58	H 6.19	N 7.36

Aus dem Salz gewinnt man 83% reines Dianil 11e als hellgelbes Öl.

¹H-NMR (CCl₄): CH₃ d δ 0.97 mit J=6Hz, 1CH₂ und tert. CH sehr breites m 1.63, 2CH₂ m 2.32, arom. m 7.00, 3-H s 7.37, NH 11.2 (sehr breit).

Bis[N-(4-methyl-2-phenyliminomethyl-1-cyclohexen-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18e

Das Verfahren I liefert 14% schwarzroten Komplex mit Zersp. 92.5-95.5° (aus Aceton/Methanol (1:1)).

IR (KBr): CH 3055, 3021, 2943, 2920, 2865, 2817; starke Banden bei 1568, 1459, 1442, 1406, 1334, 1311, 1262, 1210, 760 und 693cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 395nm (log ε 4.40), Schultern bei 474nm (3.69) und 625nm (2.57).

UV/VIS (Dioxan): 395nm (log ε 4.44), Schultern bei 471nm (3.73) und 621nm (2.68).

¹H-NMR: s. Tab. 47; alle Signale treten doppelt auf mit Ausnahme von δCH₃, NoH_A, NoH_B, NpH_A und NpH_B.

C ₄₀ H ₄₂ N ₄ Ni (637.5)	Ber.	C 75.36	H 6.64	N 8.79
	Gef.	C 75.15	H 6.59	N 8.66

Phenylimino-cycloheptan 28 (R¹/R²=(CH₂)₅)

Das farblose Öl wird nach Verfahren C in Xylol hergestellt; Ausbeute 71% mit Sdp. 84°/0.3Torr (Lit. ²⁷⁴) 97°/0.5Torr).

Tabelle 47: Resonanzabsorptionen ν [Hz] gegen TMS und reduzierte Verschiebungen δ [ppm] gegen den freien Liganden des Komplexes 18e in CS_2

Signal ^{a)}	rel. Int.	ν Ligand in CCl_4	ν δ	Temperatur [°C]					
				-60.5	-45.5	-42.0	-28.5	-25.0	+25.5
B'H	1	+139	$\checkmark$	-7670	-6900	-7040	-6400	-6310	-4890
		± 10	δ	+92.8	+89.5	+92.6	+89.5	+89.5	+83.9
B'H		+139	$\checkmark$	-6900	-6200	-6350	-5700	-5720	-4500
		± 10	δ	+83.6	+80.6	+83.9	+80.0	+81.4	+77.3
B'H	1	+139	$\checkmark$	-5040	-4800	-4880	-4600	-4480	-3755
		± 10	δ	+61.5	+62.8	+65.0	+64.8	+64.1	+64.9
B'H		+139	$\checkmark$	-4500	-4550	-4660	-4300	-4230	-3513
		± 10	δ	+55.1	+59.6	+62.0	+60.8	+60.6	+60.8
NpH	1	+420	$\checkmark$	-2072		-1890	-1740	-1670	-1310
		± 10	δ	+29.6		+29.8	+29.5	+29.0	+28.8
NpH	1	+420	$\checkmark$	-1447	-1300	-1330	-1235	-1180	-943
		± 10	δ	+22.2	+21.8	+22.6	+22.6	+22.2	+22.7
NoH		+420	$\checkmark$	-1300	-1200	-1215	-1130	-1050	-814
		± 10	δ	+20.6	+20.6	+21.1	+21.2	+20.4	+20.5
δ^{H}	1	+101	$\checkmark$	-780	-650	-682	-625	-580	
		± 7	δ	+10.4	+9.6	+10.1	+9.9	+9.4	
		+101	$\checkmark$	-667	-600	-610	-575	-540	-440
		± 7	δ	+9.1	+8.9	+9.2	+9.2	+8.9	+9.0
δ^{CH_3}	3	+58	$\checkmark$	-190	-185	-167	-156	-157	-110
			δ	+2.9	+3.1	+2.9	+2.9	+3.0	+2.8

a) Signalzuordnung s. Formelbild 103, S. 96

Tabelle 47: (Fortsetzung)

Signal ^{a)}	rel. Int.	Ligand in CCl ₄	v s	Temperatur [°C]					
				-60.5	-45.5	-42.0	-28.5	-25.0	+25.5
γ' H	2	+101	v	+348		+305	+290	+270	+277
		± 7	s	-2.9		-2.6	-2.6	-2.4	-2.9
		+101	v	+1113		+1030	+965	+950	+835
		± 7	s	-12.0		-12.0	-11.8	-11.8	-12.2
NmF		+420	v	+2114		+2000	+1885		
		± 10	s	-20.1		-20.4	-20.2		
NmH		+420	v	+2206		+2075	+1960		+1676
		± 10	s	-21.2		-21.4	-21.1		-20.9
NmH		+420	v	+2270	+2120	+2142	+2010	+2000	+1698
		± 10	s	-22.0	-21.6	-22.2	-21.7	-21.9	-21.3
NmH		+420	v	+2295		+2165	+2040		
		± 10	s	-22.3		-22.5	-22.2		
BH	1	+139	v	+5650	+5200	+5200	+4860	+4900	+4180
		± 10	s	-65.6	-64.3	-65.4	-64.6	-66.0	-67.4
		+139	v	+6080	+5700	+5700	+5410	+5400	+4670
		± 10	s	-70.6	-70.9	-71.9	-72.1	-73.0	-75.1
BH	1	+139	v	+12700	+11400	+11330	+10500	+10300	+8000
		± 10	s	-149.1	-143.2	-144.3	-141.7	-140.9	-131.0
		+139	v	+13300	+11900	+11900	+11100	+10900	+8400
			s	-156.1	-150.0	-151.7	-150.0	-149.1	-139.3
α' H		+442	v	+32900	+31800	+31200	+29700	+28500	+23300
			s	-386	-398	-396	-400	-390	-381
α' H		+442	v						+23500
			s						-383

IR (Film): CH 3050, 3010, 2920, 2847; CN 1638; starke Banden bei 1589, 1480, 1437, 782, 758 und 692cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 4CH_2 pseudo-s δ 1.60, syn- CH_2 m 2.20, anti- CH_2 m 2.55, arom. m 6.51 und 7.04.

N-(2-Phenyliminomethyl-1-cyclohepten-1-yl)-anilin 11f

N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a und das Anion 41 des obigen Anils 28 werden nach Verfahren G, Variante 1, 64h zur Reaktion gebracht. Die nicht umgesetzten Ausgangsprodukte destillieren bis $110^\circ/10^{-3}\text{Torr}$ ab, aus dem zurückbleibenden Rohöl kristallisiert das Dianil 11f beim Anreiben in Ethanol; Ausbeute 58% blaßgelbe Nadeln; Schmp. $89-90.5^\circ$ (zweimal aus Ethanol).

IR (KBr): Kein NH; CH 3070, 3045, 3029, 2919, 2843; CN 1641; starke Banden bei 1599, 1590, 1538 (breit), 1500, 1481, 1436, 1302, 1271, 1237, 1204, 1180, 948, 764, 759, 697 und 684cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 369nm ($\log \epsilon$ 4.38), in Dioxan 364nm (4.36).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 3CH_2 s δ 1.65, 2CH_2 2.42 (breit), arom. m und 3-H 7.00, NH 11.9 (breit).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (290.4)	Ber.	C 82.72	H 7.63	N 9.65
	Gef.	C 82.64	H 7.51	N 9.74

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-1-cyclohepten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18f

Der Komplex wird nach Verfahren I in schwarzroten Kristallen erhalten; Ausbeute 22% mit Zersp. $212-214^\circ$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3075, 3058, 3020, 2962, 2922 (stark), 2843, 2825; starke Banden bei 1570, 1457, 1431, 1419, 1332, 1312, 1250, 1212, 1204, 958, 767, 761 und 697cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 393nm ($\log \epsilon$ 4.31), Schultern bei 470 (3.62) und 621nm (2.56).

UV/VIS (Dioxan): 392nm ($\log \epsilon$ 4.41), Schultern bei 470 (3.72) und 6.17nm (2.67).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 41, S. 121 und Tab. 48 im Anhang

$\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{Ni}$ (637.5)	Ber.	C 75.36	H 6.64	N 8.79
	Gef.	C 75.48	H 6.55	N 8.90

N-[2-(1-Phenyliminoethyl)-1-cyclohepten-1-yl]-anilin 11g

N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b und das Anion 41 des 1-Phenylimino-cycloheptans wurden nach Verfahren G, Variante 1, 4d zum Sieden erhitzt. Das Rohprodukt zeigt nur einen minimalen Anteil von 11g und widersetzte sich allen Reinigungsversuchen. Statt eines Nickelkomplexes erhielt ich nur rohes Ausgangsmaterial.

1-Phenylimino-cyclooctan 28 ($R^1/R^2=(CH_2)_6$)

Das Azomethin entsteht nach Verfahren C in Toluol als farbloses Öl; Ausbeute 64% mit Sdp. $112^\circ/0.03\text{Torr}$ (Lit. ²⁷⁴) Sdp. $100-105^\circ/0.3\text{Torr}$).

IR (Film): CH 3050, 3010, 2919, 2848; CN 1643; starke Banden bei 1590, 1481, 1461, 1440, 1209, 1067, 766 und 690cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 5CH_2 als breites s δ 1.55, syn- CH_2 breit 2.18, anti- CH_2 m 2.45, arom. m 6.55 und 7.06.

N-(2-Phenyliminomethyl-1-cycloocten-1-yl)-anilin 11h

Bei der Synthese nach Verfahren G, Variante 1, erhitzt man das Anion 41 des obigen Azomethins 28 und N-Phenyl-formimidssäure-ethylester 39a 58h zum Rückfluß. Die Ausgangsstoffe werden durch Destillation bis $100^\circ/10^{-3}\text{Torr}$ abgetrennt, als Rückstand verbleiben 93% rohes Dianil 11h.

Zur Reinigung wird das 11h-Hydrogenperchlorat aus 1-Propanol isoliert und dreimal mit Ethanol gewaschen; Ausbeute 79% orangegelbe Kristalle mit Zersp. $143.5-144^\circ$.

IR (KBr): NH 3280; CH 3050, 2920, 2845; starke Banden bei 1627, 1588, 1549, 1490, 1330, 1317, 1300, 1262, 1170, 1140, 1100 (breit), 1053, 758 und 694cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 396nm (log ϵ 4.44)

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2$	ClO_4 (404.9) Ber.	C 62.30	H 6.22	N 6.92
	Gef.	C 62.15	H 6.33	N 6.89

Die Umkristallisation des Perchlorates aus heißem Ethanol führt teilweise zur Chinolinbildung 33. Das 11h-Hydrochlorid wurde vor kurzem nach Verfahren H hergestellt ³³⁾.

Die fast reine freie Base 11h entsteht aus dem Perchlorat mit Methylenchlorid/verd. Natronlauge zu 81% als hellgelbes,

klebriges Öl.

IR (CCl_4): Kein NH; CH 3060, 3005, 2920, 2850; CN 1640; starke Absorptionen bei 1599, 1530, 1293, 1220 und 1160cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 4CH_2 s δ 1.55, 2CH_2 breit und unstrukturiert 2.45, arom. m und 3-H um 7.00, NH 11.8 (breit).

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-1-cycloocten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18h

Verfahren I liefert nach 16h unter Rückfluß und Extraktion mit Benzol nur 3% schwarzroten Nickelkomplex mit Zersp. $217-219^\circ$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3070, 3055, 3020, 2920, 2848; starke Banden bei 1567, 1457, 1429, 1412, 1331, 1313, 1210 und 699cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 397nm ($\log \epsilon$ 4.41), Schultern bei 470nm (3.74) und 619nm (2.68).

UV/VIS (Dioxan): 396nm ($\log \epsilon$ 4.48), Schultern bei 470nm (3.79) und 615nm (2.70).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 43, S. 124 und Tab. 49 im Anhang

$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{Ni}$ (665.6)	Ber.	C 75.79	H 6.97	N 8.42
	Gef.	C 75.92	H 6.94	N 8.66
Mol.-Masse 670 (osmometr. in Benzol)				

N-[2-(1-Phenyliminoethyl)-1-cycloocten-1-yl]-anilin 11i

Nach Verfahren G, Variante 1, werden das Anion 41 des 1-Phenylimino-cyclooctans 28 und N-Phenyl-acetimidssäure-ethylester 39b 3d erhitzt. Sind die nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen i. Hochvak. (10^{-4} Torr) abdestilliert, so bleiben 62% des Dianils 11i als rotes Öl praktisch rein zurück.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 4CH_2 pseudo-s δ 1.55, CH_3 s 2.05, 2CH_2 2.52 breit, arom. m 7.05 (breit), NH 13.9 (breit).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2$ (318.5)	Ber.	C 82.97	H 8.23	N 8.80
	Gef.	C 82.75	H 7.60	N 8.99

Bis[N-(2-(1-phenyliminoethyl)-1-cycloocten-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18i

Verfahren K liefert nach 21h Reaktionszeit nur 6% schwarzroten Nickelkomplex mit Zersp. $217-219^\circ$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3060, 3025, 3005, 2920 (breit), 2845; starke

Banden bei 1590, 1518, 1430 (breit), 1370, 1357, 1350, 1340, 1333, 1250, 1241, 1209, 1169, 787 und 694cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 361nm ($\log \epsilon$ 4.26) und 625nm (2.56), Schulter bei 453nm (3.45).

$^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 50

$\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{Ni}$ (693.6)	Ber.	C 76.19	H 7.27	N 8.08
	Gef.	C 75.90	H 7.34	N 7.95

N-[2-(1-Phenyliminopropyl)-1-cycloocten-1-yl]-anilin 11j

Das für die beiden vorangegangenen Dianilsynthesen eingesetzte Cyclooctanonanil-Anion 41 wird hier nach Verfahren G, Variante 1, mit N-Phenyl-propionimidsäure-ethylester 39c 3d erhitzt.

Aus dem Rohöl lassen sich in 2-Propanol bei -40° 10% hellgelbes Dianil 11j mit Schmp. $92-94^\circ$ isolieren.

IR (KBr): Scharfe NH 3265, 3242, 3165, 3100; CH 3055, 3022, 2948, 2920, 2868, 2850; starke Banden bei 1640, 1600, 1589, 1492, 1483, 770, 743 und 691cm^{-1} .

UV/VIS: In CCl_4 356nm ($\log \epsilon$ 4.04), in Dioxan 352nm (4.00), in Methanol 345nm (3.43).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_3 t δ 1.05 mit $J=7\text{Hz}$, 4CH_2 s 1.57, Ethyl- CH_2 q 2.42 mit $J=7\text{Hz}$ (teilweise verdeckt), 2CH_2 s 2.53, arom. m 6.96, NH 13.4 (flach).

UV- und NMR-Spektren bleiben bis zu 60h lang unverändert.

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2$ (332.5)	Ber.	C 83.09	H 8.49	N 8.42
	Gef.	C 83.29	H 8.47	N 8.18

Verfahren I liefert den Nickelkomplex nicht ausreichend rein.

1-Phenylimino-cyclododecan 28 ($\text{R}^1/\text{R}^2=(\text{CH}_2)_{10}$)

Nach Verfahren C in Xylol bildet sich aus Cyclododecanon das noch unbekannte hellgelbe Anil 28 mit 77% Ausbeute; Sdp. $128^\circ/0.35\text{Torr}$.

IR (Film): CH 3069, 3050, 3020, 2920 (stark und breit), 2860; CN 1651; starke Banden bei 1592, 1482, 1467, 1443, 1206, 774, 762, 710 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 279nm ($\log \epsilon$ 3.24) und 228nm (3.97)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 8CH_2 pseudo-s δ 1.42, 1CH_2 sehr breit 1.77, syn- CH_2 m 2.15, anti- CH_2 m 2.38, arom. m 6.52 und 7.10.

Tabelle 50: Resonanzabsorptionen ν [Hz] gegen TMS und reduzierte Verschiebungen δ [ppm] gegen den freien Liganden des Komplexes 18i in CS₂

Signal ^{a)}	rel. Int.	ν Ligand in CCl ₄	ν	-97.0	-82.0	-75.0	Temperatur [°C]	-66.0	-64.0	-62.0	-57.0
B'CH ₃	1.5	+123	ν	-5480	-4960	-4780	-4700	-4550	-4500	-4450	-4330
			δ	+55.1	+54.4	+54.4	+54.8	+54.1	+54.0	+53.9	+53.9
B'CH ₃	3	+123	ν	-5380	-4880	-4700	-4600	-4480	-4420	-4360	-4260
			δ	+54.1	+53.5	+53.6	+53.6	+53.4	+53.0	+52.9	+52.9
B'CH ₃	1.5	+123	ν	-5180	-4720	-4550	-4440	-4320	-4280	-4230	-4120
			δ	+52.1	+51.6	+51.7	+51.9	+51.4	+51.5	+51.4	+51.2
NpH	2	+423 ±15	ν			-2400	-2350	-2270	-2230		-2160
			δ			+31.3	+31.5	+31.2	+30.9		+31.2
NpH	2	+423 ±15	ν		-2070						-1920
			δ		+26.6						
B'CH ₂	4	+93		b)							
NmH	0.5	+423 ±15	ν		+2060	+2020	+1990	+1960	+1950	+1940	+1910
			δ		-17.5	-17.7	-17.8	-17.8	-17.8	-17.8	-17.9
NmH	1	+423 ±15	ν	+2370	+2190	+2130	+2100	+2060	+2050	+2020	+1990
			δ	-19.1	-18.9	-18.9	-19.0	-18.9	-19.0	-18.9	-18.9

a) Signalfolgeordnung s. Formelbild 102, S. 92 b) Aufspaltung unterhalb Raumtemp.

Tabelle 50: (Fortsetzung)

Signal	rel. Int.	rel. Ligand in CCl ₄	ν	-97.0	-82.0	-75.0	Temperatur [°C]		-64.0	-62.0	-57.0
NmH	0.5	+423 ±15	ν δ		+2310 -20.2	+2240 -20.1	+2200 -20.2	+2160	+2150	+2120	+2100
NmH	0.5	+423 ±15	ν δ		+2310 -20.2	+2260 -20.3	+2210 -20.3	-20.1	-20.1	-20.0	-20.2
NmH	1	+423 ±15	ν δ	+2540 -20.8	+2340 -20.5	+2280 -20.5	+2240 -20.6	+2200 -20.5	+2180 -20.5	+2160 -20.5	+2120 -20.5
NmH	0.5	+423 ±15	ν δ		+2430 -21.5	+2370 -21.5	+2320 -21.5	+2270 -21.4	+2260 -21.4	+2230 -21.3	+2190 -21.3
NmH	2x 0.5	+423 ±15	ν δ	+2780 -23.2	+2530 -22.5	+2470 -22.7	+2415 -22.6	+2370 -22.5	+2350 -22.5	+2315 -22.3	+2280 -22.4
NmH	1	+423 ±15	ν δ	+2780 -23.2	+2570 -22.9	+2510 -23.1	+2460 -23.1	+2410 -23.0	+2390 -22.9	+2360 -22.8	+2320 -22.9
NmH	2x 0.5	+423 ±15	ν δ	+3100 -26.3	+2820 -25.6	+2730 -25.5	+2670 -25.5	+2605 -25.3	+2570 -25.1	+2550 -25.1	+2490 -25.0
NmH	1	+423 ±15	ν δ	+3100 -26.3	+2850 -25.9	+2785 -26.2	+2720 -26.0	+2655 -25.8	+2630 -25.8	+2600 -25.6	+2550 -25.7
BCl ₂ ^{a)}	4	+93									

a) Aufspaltung unterhalb Raumtemp.

Tabelle 50: (Fortsetzung)

Signal	rel. Int.	ν	-55.0	-53.0	-49.0	Temperatur [°C]					-34.0	-30.0
β' CH ₃	1.5	ν	-4260	-4250	-4140	-4050	-3930	-3960	-3808	-3790	}	
		δ	+53.4	+53.8	+53.5	+53.1						
β' CH ₃	3	ν	-4200	-4190	-4090	-4000	+52.1	+52.9	+51.7	+52.2	}	
		δ	+52.7	+53.0	+52.8	+52.5						
β' CH ₃	1.5	ν	-4070	-4060	-3970	-3870	-3830	-3840	-3718	-3710	}	
		δ	+51.1	+51.5	+51.1	+50.7	+50.8	+51.4	+50.6	+51.1		
NpH	2	ν	-2120	-2120	-2060	-2020	-2012	-1990	-1921	-1910	-1860	
		δ	+31.0	+31.3	+31.1	+31.1	+31.3	+31.3	+30.9	+31.1	+31.0	
NpH	2	ν	-1880	-1880	-1830	-1790	-1770	-1730	-1670	-1630	-1590	
		δ	+28.1	+28.3	+28.2	+28.1	+28.2	+27.9	+27.6	+27.4	+27.3	
β' CH ₂	4		a)									
		ν	+1900	+1890	+1870	+1850		+1840				
NmH	0.5	δ	-18.0	-18.0	-18.1	-18.1		-18.3	+2015	+1980	+1970	
NmH	1	ν	+1970	+1970	+1940	+1920	+1892	+1880	-21.0	-20.8	-21.0	
		δ	-18.8	-19.0	-19.0	-19.0	-18.8	-18.9				

a) Aufspaltung unterhalb Raumtemp.

Tabelle 50: (Fortsetzung)

Signal	rel. Int.	v s	Temperatur [°C]											
			-55.0	-53.0	-49.0	-45.5	-43.0	-41.0	-37.5	-34.0	-30.0			
NmH	0.5	v s	} +2050 -19.8 }	+2060	+2030	} +2020 -20.3 }	+1980	+1990	+2015	+1980	+1970	}	}	
NmH	0.5	v s		-20.1	-20.1		-20.3	-20.0	-20.3	-21.0	-20.8			-21.0
NmH	1	v s	+2090	+2090	+2050	} +2090 -21.2 }	}	}	}	}	}	}	}	
NmH	0.5	v s	-20.3	-20.5	-20.4									-21.3
NmH	2x 0.5	v s	+2250	+2240	+2200	+2170	+2120	+2120	+2167	+2170	+2170	}	}	
NmH	0.5	v s	-22.2	-22.3	-22.2	-22.2	-21.8	-22.0	-22.4	-22.6	-22.6			a)
NmH	1	v s	+2290	+2280	+2250	+2210	+2167	+2170	+2220	+2100	+2060	}	}	
NmH	2x 0.5	v s	-22.7	-22.8	-22.9	-22.7	-22.4	-22.6	-23.6	-22.4	-22.2			a)
NmH	0.5	v s	+2450	+2450	+2400	+2350	+2345	+2360	+2220	+2100	+2060	}	}	
NmH	0.5	v s	-24.7	-24.9	-24.7	-24.5	+2345	+2360	-23.6	-22.4	-22.2			a)
NmH	1	v s	+2510	+2500	+2450	+2400	+2345	+2360	-23.6	-22.4	-22.2	}	}	
NmH	0.5	v s	-25.5	-25.5	-25.4	-25.1	-24.7	-25.1	-23.6	-22.4	-22.2			a)
BOH ₂	4		b)											

a) breit b) Aufspaltung unterhalb Raumtemp.

Tabelle 50: (Fortsetzung)

Signal	rel. Int.	ν	-25.0	-23.0	-21.0	Temperatur [°C]	+26.5	+27.0	+28.0	+28.5	+51.5	+70.5
β' CH ₃	6	ν δ	-3600 +51.6	-3590 +51.9	-3580 +52.2	-2950 +51.5	-2930 +51.1	-2890 +50.6	-2890 +50.7	-2680 +50.9	-2500 +50.4	
NpH	2	ν δ	-1843 +31.4	-1823 +31.4	-1820 +31.6	-1455 +31.4	-1450 +31.4	-1450 +31.5	-1420 +31.0	-1310 +31.4	-1210 +31.4	
NpH	2	ν δ	-1592 +27.9	-1565 +27.7	-1560 +27.9	-1260 +28.2	-1290 +28.7	-1260 +28.3	-1250 +28.2	-1140 +28.3	-1050 +28.2	
β' CH ₂	4	ν δ	a)	a)	a)	-1160 +21.0	-1150 +20.9	-1170 +21.2	-1130 +20.6	-1000 +19.8	-915 +19.3	
NmH	4	ν δ	+1950 -21.2	+1930 -21.0	+1900 -20.8	+1690 -21.2	+1690 -21.2	+1690 -21.3	+1660 -20.8	+1585 -21.0	+1510 -20.8	
NmH	2	ν δ	+2000 ^{b)} -21.8	+2000 ^{b)} -22.0	+1990 ^{b)} -22.0	+1730 -21.9	+1720 -21.7	+1725 -21.9	+1700 -21.5	+1600 -21.3	+1520 -21.1	
NmH	2	ν δ	a)	a)	a)	+2760 -44.6	+2740 -44.4	+2740 -44.5	+2730 -44.4	+2540 -44.4	+2400 -44.3	

a) Aufspaltung unterhalb Raumtemp. b) breit

$C_{18}H_{27}N$ (257.4)	Ber.	C 83.99	H 10.57	N 5.44
	Gef.	C 84.09	H 10.54	N 5.43

N-(2-Phenyliminomethyl-1-cyclododecen-1-yl)-anilin 11k

Das Anion 41 des obigen Anils 28 und N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a werden nach Verfahren G, Variante 1, 68h erhitzt. Die Reinigung des Produkts geschieht durch Perchloratbildung in 1-Propanol; Ausbeute 24% hellgelbes 11k-Hydrogenperchlorat mit Zersp. 157° (zweimal mit Ethanol gewaschen). IR (KBr): NH 3312, 3258; CH 3050, 2938, 2899, 2858; starke Banden bei 1637, 1590, 1541 (breit), 1499, 1481, 1462, 1321, 1296, 1279, 1211, 1193, 1127, 1086, 1058, 1030, 752, 727 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (Methanol): 375nm (log 4.56)

$C_{25}H_{33}N_2$]ClO ₄ (461.0)	Ber.	C 65.13	H 7.22	N 6.08
	Gef.	C 65.13	H 7.39	N 5.92

Die freie Base 11k, die aus dem Perchlorat mit Methylenchlorid/verd. Natronlauge zu 61% erhalten wird, ist ein hellgelbes Öl.

IR (Film): NH 3280 (sehr stark und breit), 3125; CH 3050, 2922, 2859; CN 1689; starke Banden bei 1640, 1600, 1540, 1497, 1468, 1443, 1310, 1272, 1262, 752 und 693cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 8CH_2 breites m 1.38, 2CH_2 breit und strukturlös 2.45, NH 2.92 (breit), arom. m 7.0, 3-H s 7.3.

Abweichend von der Hufeisenkonformation 10 der homologen Dianile 11a,b,f,h sprechen die NH-Absorptionen des IR- und NMR-Spektrums von 11k für die trans-Form 44a.

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-1-cyclododecen-1-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18k

Nach Verfahren K und Extraktion mit kaltem Benzol entstehen 29% schwarzviolette Kristalle mit Zersp. $180-181^{\circ}$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3070, 3053, 3022, 2920, 2859, 2840; starke Banden bei 1590, 1562, 1430, 1410, 1334, 1302, 1277, 1212, 750, 698 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 395nm (log ϵ 4.37) und 620nm (2.84), Schulter

bei 464nm (3.80).

UV/VIS (Dioxan): 393nm (log ϵ 4.43) und 617nm (2.80), Schulter bei 466nm (3.81).

^1H -NMR: s. Abbild. 44,45, S. 126,127 und Tab. 51 im Anhang

$\text{C}_{50}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{Ni}$ (777.8)	Ber.	C 77.22	H 8.03	N 7.20
	Gef.	C 77.12	H 8.13	N 7.17
Mol.-Masse 767 (osmometr. in Benzol)				

1-Phenylimino-indan

Aus 1-Indanon und Anilin entsteht nach Verfahren C in Xylol das Azomethin als hellgelbes Öl, das nach der Destillation kristallin erstarrt; Ausbeute 39% mit Sdp. 123-124°/5·10⁻³Torr, Schmp. 74.5-75.5° (aus Hexan; Lit. ²⁷⁸) Sdp. 100°/10⁻²Torr, 198-200°/8Torr, Schmp. 82-84°).

IR (KBr): CH 3053, 3022, 2942, 2921, 2862, 2839; CN 1648; starke Banden bei 1603, 1588, 1484, 1326, 1193, 787, 761, 733 und 698cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 286nm (log ϵ 3.83), Schulter bei 311nm (3.59).

^1H -NMR (CCl₄): 2CH₂ m δ 2.55 und 2.93, arom. m zentriert um 7.07, 7-H m 7.83.

Das einfache Aufspaltungsmuster der Methylenprotonen (AA'BB'-System) weist auf das Vorhandensein nur eines Isomeren hin, vermutlich der E-Form.

N-(2-Phenyliminomethyl-1-inden-1-yl)-anilin 111

Das nach Verfahren G, Variante 1, hergestellte Anion 41 des obigen Azomethins liefert nach 48h Rückflußkochen mit N-Phenylformimidsäure-ethylester 39a 82% rohes Dianil 111.

Zur Reinigung wird das 111-Hydrogenperchlorat aus 2-Propanol isoliert; Ausbeute 52% orangebraune Kristalle mit Zersp. 221° (mit 2-Propanol gewaschen).

IR (KBr): NH 3280 und 3235 (breit); CH 3042, 2992, 2970; starke Banden bei 1638, 1608, 1590, 1544, 1489, 1477, 1339, 1321, 1304, 1264, 1208, 1159, 1141, 1089 (breit), 1059 und 747cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 287nm (log ϵ 4.02) und 421nm (4.49)

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2$]ClO ₄ (410.9)	Ber.	C 64.32	H 4.66	N 6.82
	Gef.	C 64.45	H 4.83	N 6.68

Die freie Base 111 entsteht aus dem Perchlorat mit Methylenchlorid/verd. Natronlauge als gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 s δ 3.60, arom. m 7.02, 3-H s 7.57, NH 11.10.

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-1-inden-1-yl)-anilinato-N,N']
nickel(II) 181

Verfahren K liefert 27% schwarzrote Kristalle, die sich über 220° langsam zersetzen (aus Ethanol/Essigester (1:1)).

IR (KBr): CH 3055, 3022, 2930 (breit), 2875; starke Absorptionen bei 1596, 1583, 1567, 1496, 1469, 1442, 1422, 1324, 1308, 1299, 1238, 724 und 691cm^{-1} .

UV/VIS: In Dioxan 432nm ($\log \epsilon$ 4.48), in CCl_4 434nm (4.47).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 21, S. 77 und Tab. 52 im Anhang

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{Ni}$ (677.5)	Ber.	C 78.01	H 5.06	N 8.27
	Gef.	C 78.08	H 5.28	N 8.12

1-Phenylimino-tetralin

1-Tetralon und Anilin liefern nach Verfahren C in Xylol ein blaßgelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisiert; Ausbeute 54% mit Sdp. $145-150^\circ/4 \cdot 10^{-3}\text{Torr}$, Schmp. $74-75^\circ$ (aus 2-Propanol; Lit. ²⁷⁹) Schmp. $72-74^\circ$, hergestellt aus der N-Nitrosoverbindung, Lit. ²⁸⁰ keine Angabe).

IR (KBr): CH 3055, 3025, 2958, 2928, 2890, 2873, 2860, 2833; CN 1632; starke Banden bei 1593, 1481, 1303, 1213, 790, 774, 763, 734, 705 und 693cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 331nm ($\log \epsilon$ 3.32) und 256nm (4.30)

UV/VIS (Dioxan): 327nm ($\log \epsilon$ 3.32) und 254nm (4.30)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 m δ 1.82, CH_2 m 2.40, CH_2 t 2.77 mit $J=6\text{Hz}$, arom. m 6.67 und 7.12, 8-H m 8.32.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ (221.3)	Ber.	C 86.84	H 6.83	N 6.33
	Gef.	C 86.79	H 6.78	N 6.44

Das 1-Tetralon-anil liegt vermutlich in der E-Form vor, da diese gegenüber der Z-Form sterisch begünstigt ist. Gegen das Vorhandensein des Z-Isomeren spricht die einfache Aufspaltung der 2-Protonen zu einem Triplett (AA'BB'CC'-System).

N-(2-Phenyliminomethyl-3,4-dihydronaphth-1-yl)-anilin 11m

Nach Verfahren G, Variante 1, wird das Anion des 1-Tetralonanils mit N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a 45h gekocht. Aus dem quantitativ gebildeten Rohprodukt 11m(NMR) fällt mit 70-proz. Perchlorsäure in Ethanol bei 0° das 11m-Hydrogenperchlorat; Ausbeute 35% zinnoberrote Kristalle, Zersp. 213.5-214° (mit Ethanol gewaschen).

IR (KBr): NH 3275 und 3250 (breit), CH 3048, 2945, 2915, 2846; starke Absorptionen bei 1628, 1603, 1590, 1583, 1490, 1468, 1334, 1317, 1306, 1293, 1122 und 1108cm⁻¹.

UV/VIS (Trifluoressigsäure): 433.5nm (log ϵ 4.51); kein Chinolinderivat 154·HClO₄ (s. unten).

UV/VIS (Methanol): 454nm (log ϵ 4.25)

C ₂₃ H ₂₁ N ₂]ClO ₄ (424.9) Ber.	C 65.02	H 4.98	N 6.59
Gef.	C 64.74	H 5.02	N 6.63

Die freie Base 11m entsteht aus dem Perchlorat durch Schütteln mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid als orangegelbes Öl, das binnen einer Woche aus 2-Propanol kristallisiert; Ausbeute 16% rote Nadeln, Schmp. 98-99.5°.

IR (KBr): CH 3045, 3015, 2931, 2889, 2825; starke Absorptionen bei 1640, 1622, 1597, 1542, 1494, 1483, 1470, 1447, 1430, 1388, 1247, 1168, 1137, 772, 759, 739, 714 und 691cm⁻¹.

UV/VIS (Methanol): 404nm (log ϵ 4.17) und 304nm (4.13)

UV/VIS (Chloroform): 420nm (log ϵ 4.22) und 290nm (4.00)

UV/VIS (Dioxan): 408nm (log ϵ 4.20) und 301nm (4.10)

¹H-NMR (CCl₄): 2CH₂ m zentriert um δ 2.62, arom. m 6.92, 3-H s 7.90, NH 11.38.

C ₂₃ H ₂₀ N ₂ (324.4)	Ber.	C 85.15	H 6.21	N 8.64
	Gef.	C 85.41	H 6.39	N 8.34

Bis[N-(2-phenyliminomethyl-3,4-dihydronaphth-1-yl)-anilinato-N,N'] nickel(II) 18m

Verfahren K liefert nach kalter Extraktion mit Benzol den schwarzbraunen Komplex mit 60% Ausbeute; Zersp. 215-217° (dreimal aus Essigester/Hexan (2:1)).

IR (KBr): CH 3053, 3020, 2925, 2888, 2826; starke Absorptionen bei 1578, 1553, 1483, 1460, 1433, 1426, 1393, 1330 (breit),

1236, 1210, 1177, 773, 760, 741, 690 und 664cm^{-1} .

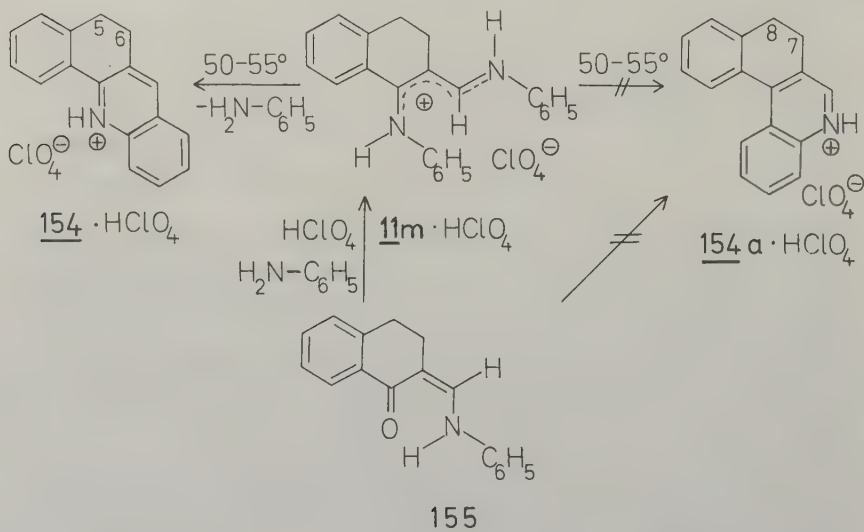
UV/VIS: In CCl_4 448.5nm ($\log \epsilon$ 4.45), in Dioxan 446.5nm (4.43).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 22, S. 78 und Tab. 53 im Anhang

$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4$ (705.6)	Ber.	C 78.31	H 5.43	N 7.94
	Gef.	C 78.18	H 5.50	N 8.12

5,6-Dihydro-benz[c]-acridin 154

Gibt man zu rohem Dianil 11m in ethanolischer Lösung 70-proz. Perchlorsäure bei $50-55^\circ$, so reagiert das primär protonierte



Dianil zum Hydrogenperchlorat des Acridins 154 weiter; Ausbeute 56% strohgelbe Nadeln mit Zersp. $264-265^\circ$ (gewaschen mit Ethanol).

IR (KBr): NH 3285, 3250, 3220, 3197, 3147, 3118; CH 3050, 3010, 2952, 2900, 2840; starke Absorptionen bei 1641, 1603, 1528, 1386, 1267, 1157, 1112 (breit), 1053 und 784cm^{-1} .

UV/VIS (Trifluoressigsäure): 372.5nm ($\log \epsilon$ 4.45), Schulter bei 360nm (4.38).

UV/VIS (Methanol): 368nm ($\log \epsilon$ 4.25) und 348nm (4.19), Schulter bei 331nm (4.00).

$C_{17}H_{14}N]ClO_4$ (331.8) Ber.	C 61.55	H 4.25	N 4.22
Gef.	C 61.76	H 4.28	N 4.37

154 wird aus dem Perchlorat mit verd. Natronlauge und Methylenchlorid freigesetzt; Ausbeute 98% farblose Schuppen mit Schmp. 65-66.5° (zweimal aus 2-Propanol; Lit. ²⁸¹⁾ 64°).

IR (KBr): CH 3050, 3027, 2927, 2892, 2824; scharfe Banden bei 1599, 1492, 1430, 1408, 1291, 910, 858, 768, 747, 734 und 720cm⁻¹.

UV/VIS (CCl₄): 346nm (log ϵ 4.15) und 331nm (4.09)

UV/VIS (Dioxan): 345nm (log ϵ 4.15) und 330nm (4.09)

¹H-NMR (CCl₄): 2CH₂ pseudo-s δ 2.72, arom. m 7.23, 11-H d 8.08 mit J ca. 8Hz, 1-H m 8.57.

$C_{17}H_{13}N$ (231.3)	Ber.	C 88.28	H 5.66	N 6.05
	Gef.	C 88.62	H 5.60	N 6.11

Das Fehlen des für 7,8-Dihydro-benz[k]-phenanthridin 154a bei δ ca. 8.0 erwarteten 6-H-Singulets spricht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Gagan und Lloyd ³³⁾ für die alleinige Bildung von 154. Auch Boyer und Decombe ²⁸¹⁾ erhielten offenbar aus 155 ausschließlich die gleiche Verbindung 154, ohne deren Struktur eindeutig zu beweisen.

2-Ethoxy-inden

2-Indanon, aus Inden und Perameisensäure hergestellt ²⁸²⁾, wird mit einem Moläquivalent Orthoameisensäure-triethylester und kat. Mengen konz. Schwefelsäure in Ethanol 2h stehengelassen. Ich dampfte das Solvens am Rotationsverdampfer bei 50-60° Badtemp./15Torr ab, machte den Rückstand mit Natriumethylat alkalisch und schüttelte mit Ether aus. Nach Abzug von Lösungsmittel und Orthoester bleibt das 2-Ethoxy-inden praktisch rein zurück; Ausbeute 98% farbloses Öl, Sdp. 95-100°/10Torr.

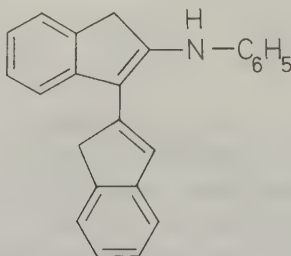
¹H-NMR (CCl₄): CH₃ t δ 1.28 mit J=7Hz, CH₂ s 3.25, CH₂ q 3.82 mit J=7Hz, olefin. s 5.47 und arom. m 7.0.

Neutralisiert man die Reaktionslösung vor Abzug des Ethanols, so erhält man das von Parham und Wright ²⁸³⁾ beschriebene Gemisch aus 2-Ethoxy-inden und 2,2-Diethoxy-indan (1:1) mit Sdp. 99-101°/3.4Torr.

Versuche zur Darstellung von 2-Phenylamin-inden

Die Titelverbindung läßt sich nicht aus 2-Indanon und Anilin nach Verfahren C in Toluol herstellen, da hierbei überwiegend Kondensationsprodukte entstehen (NMR).

Erhitzt man äquimolare Mengen 2-Ethoxy-inden und Anilin in Gegenwart von etwas Anilin-hydrochlorid auf 110° , so destilliert Ethanol ab. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach 2d und besteht aus dem durch zweifache Kondensation gebildeten N-[1-(Inden-2-yl)-inden-2-yl]-anilin 156, wie Analyse, Molmasse, IR- und NMR-Spektrum zeigen; Ausbeute 56% hellgelbe Kristalle, Schmp. $137-139^{\circ}$ (zweimal aus Essigester).



156

IR (KBr): NH 3355 (scharf); CH 3060, 3035, 3008, 2921, 2882; starke Absorptionen bei 1592, 1562, 1538, 1498, 1455 (breit), 1389, 1350, 1287, 747 und 712cm^{-1} .

UV/VIS (CCl_4): 279nm ($\log \epsilon$ 4.18) und 325nm (3.98)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 s δ 3.66, CH_2 s 3.83, NH 6.48 (breit, tauscht mit D_2O aus), arom. m 7.12.

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{N}$ (321.4) Ber. C 89.68 H 5.96 N 4.36

Gef. C 89.49 H 5.96 N 4.57

Mol.-Masse 319 (osmometr. in Aceton)

2-Cyano-2-phenylamino-indan

Das obige α -Anilino-nitril wurde aus 2-Indanon nach Verfahren E hergestellt; Ausbeute 89% mausgraue Kristalle mit Schmp. 144° (zweimal aus niedrig s. Petrolether/2-Propanol (3:1)).

IR (KBr): NH 3329 (scharf); CH 3108, 3060, 3028, 2949, 2908;

CN 2224; starke Banden bei 1602, 1521, 1498, 1483, 1459, 1427, 1303, 1257, 1038, 880, 750, 705 und 690cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 287nm ($\log \epsilon$ 3.24)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 d δ 3.42 und d 3.68, AB-System mit $J=16\text{Hz}$, NH 3.78 (breit), arom. m 6.88 und 7.20.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (234.3)	Ber.	C 82.02	H 6.02	N 11.96
	Gef.	C 82.13	H 5.96	N 11.99

Aus 2-Cyano-2-phenylamino-indan versuchte ich nach Verfahren E die Blausäureabspaltung zum 2-Phenylamino-inden.

Es entsteht ein schwarzglänzendes Pulver, dessen IR- und NMR-Spektren für einen überwiegenden Anteil des Enamins sprechen.

IR (KBr): NH 3320; CH 3025; starke Banden bei 1600, 1500, 1465, 1440; 1325, 1248 und 748cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): CH_2 s δ 3.47, 1-H s 6.08, arom. m 7.08.

Da die Reindarstellung des Enamins nicht gelang, wurde seine Vorstufe direkt zur Synthese des Dianils 11n eingesetzt.

N-(1-Phenyliminomethyl-1-inden-2-yl)-anilin 11n

2-Cyano-2-phenylamino-indan und 1.2 Moläquivalente N-Phenylformidsäure-ethylester 39a werden in THF vorgelegt. Die Zugabe von 2 Moläquivalenten Methyllithium setzt die entsprechende Menge Methan frei, weshalb nach erfolgter Blausäureabspaltung aus dem α -Anilino-nitril das Anion des 2-Phenylamino-indens entstanden sein sollte. Zur Weiterreaktion mit 39a wurde 72h auf 55° erhitzt, wobei nach 24h nochmals Methyllithium bis zur Beendigung der Methanentwicklung hinzukam. Die hydrolytische Aufarbeitung ergab 87% schwarzrotes Öl, dessen NMR-Spektrum etwa 50% des Dianils 11n zeigt.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 s δ 3.38, arom. m 7.02, 3-H s 7.73.

Rohes 11n widerstand allen Reinigungsversuchen; bei der Destillation i. Hochvak. (10^{-3}Torr) bis 100° trat Zersetzung ein. Die Darstellung des Nickelkomplexes 18n mißlang.

2-Phenylamino-3,4-dihydro-naphthalin

2-Tetralon ²⁸⁴⁾ bildet nach Verfahren C in Benzol das obige, noch unbekannte Enamin als gelbes, viskoses Öl, das an der Luft sehr schnell verharzt; Ausbeute 57% mit Sdp. $135^\circ/10^{-3}\text{Torr}$.

IR (Film): NH 3380; CH 3050, 3026, 3006, 2922, 2880, 2821; starke Banden bei 1632, 1590, 1565, 1492, 1480, 1439, 1309, 748 und 692cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): CH_2 m δ 2.28, CH_2 m 2.80, NH 4.99 (breit), 1-H s 5.91, arom. m 6.96.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ (221.3)	Ber.	C 86.84	H 6.83	N 6.33
	Gef.	C 86.78	H 6.80	N 6.38

N-(1-Phenyliminomethyl-3,4-dihydronaphth-2-yl)-anilin 11o

Das vorstehende Enamin wird nach Verfahren G mit N-Phenylformimidsäure-ethylester 39a 3d zum Rückfluß erhitzt. Das ölige Rohprodukt 11o kristallisiert aus 2-Propanol; Ausbeute 79% mit Schmp. 103.5° (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): Nahezu identisch mit dem Lösungsspektrum

IR (CCl_4): CH 3060, 3020, 2935, 2890, 2835; starke Absorptionen bei 1638, 1595, 1542, 1501, 1485, 1297, 1217 und 692cm^{-1} .

UV/VIS: In Methanol 387.5nm ($\log \epsilon$ 4.34), in CCl_4 396nm (4.34), in Dioxan 390nm (4.36).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 2CH_2 pseudo-s δ 2.57, arom. m 7.03, Iminomethyl-H s 7.84, NH 13.15.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (324.4)	Ber.	C 85.15	H 6.21	N 8.64
	Gef.	C 85.11	H 6.10	N 8.78

Bis[N-(1-phenyliminomethyl-3,4-dihydronaphth-2-yl)-anilinato-N,N']nickel(II) 18o

Der schwarzrote Komplex entsteht nach Verfahren I zu 42%, nach Verfahren K zu 64%; Schmp. $191-193^\circ$ (zweimal aus Essigester).

IR (KBr): CH 3050, 3020, 2925, 2882, 2825; starke Banden bei 1560, 1483, 1425 (breit), 1348 (breit), 1307, 1205, 753 und 691cm^{-1} .

UV/VIS (Dioxan): 406nm ($\log \epsilon$ 4.42) und 500nm (3.77), Schulter bei 631nm (3.14).

$^1\text{H-NMR}$: s. Abbild. 17, S. 65 und Tab. 54 im Anhang

$\text{C}_{46}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni}$ (705.6)	Ber.	C 78.31	H 5.43	N 7.94
	Gef.	C 78.15	H 5.47	N 8.15

N-(2-Naphthyl)-N,N'-diphenyl-formamidin

Beim Versuch, das zu 110 strukturverwandte, völlig ungesättigte Dianil herzustellen, beobachtet man nur N-Acylierung; die C-Acylierung wäre hier eine elektrophile aromatische Substitution.

Das Anion 41 des N-Phenyl-2-naphthylamins wird nach Verfahren G mit N-Phenyl-formimidsäure-ethylester 39a bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse kristallisiert das obige Amidin aus Petrolether. Seine Konstitutionszuordnung gründet sich auf die NMR-Intensitäten; Ausbeute 36%, Schmp. 117.5° (zweimal aus Petrolether).

IR (CCl₄): Kein NH; CH 3055, 3022, 2915; starke Banden bei 1635, 1625, 1588 und 1490cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 271nm (log ε 4.42) und 289nm (4.38), Schulter bei 302nm (4.35).

¹H-NMR (CCl₄): Arom. m zentriert um δ 7.20 und 7.67, Formamidin-H s 8.13; kein NH.

C ₂₃ H ₁₈ N ₂ (322.4)	Ber.	C 85.68	H 5.63	N 8.69
	Gef.	C 85.70	H 5.57	N 8.69

N-(2-Naphthyl)-N,N'-diphenyl-pivalamidin

Das Anion 41 des N-Phenyl-2-naphthylamins und N-Phenyl-pivalimidsäure-chlorid 39d werden nach Verfahren G 4d bei Raumtemp. gerührt; Ausbeute 30% farbloses, kristallines Pivalamidin mit Schmp. 137° (zweimal aus 2-Propanol).

IR (KBr): Kein Unterschied zum Lösungsspektrum

IR (CCl₄): Kein NH; CH 3057, 3023, 2981, 2960, 2928, 2900, 2860; starke Absorptionen bei 1619, 1590, 1490, 1475, 1466, 1272, 1259, 1181, 1132 und 1118cm⁻¹.

UV/VIS (Dioxan): 274nm (log ε 4.39) und 302nm (4.31), Schulter bei 310nm (4.27).

¹H-NMR (CCl₄): (CH₃)₃C s δ 1.37, arom. m zentriert um 6.73 und 7.40; kein NH.

C ₂₇ H ₂₆ N ₂ (378.5)	Ber.	C 85.68	H 6.92	N 7.40
	Gef.	C 85.55	H 6.93	N 7.39

16. Literaturverzeichnis

- 1a) W.D. Phillips und R.E. Benson, J. Chem. Physics 33, 607, (1960)
- b) R.H. Holm, A. Chakravorty und G.O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. 85, 821 (1963)
- 2) H. Polzer, Dissertation, Universität München 1975
- 3) Übersichten:
 - a) D.R. Eaton und W.D. Phillips, Adv. Magn. Resonance 1, 103 (1965)
 - b) G.N. LaMar, W.De W. Horrocks und R.H. Holm, NMR of Paramagnetic Molecules, Academic Press, New York und London 1973
- 4) M. Tiffeneau, Ann. Chim. et Phys. (8) 10, 322 (1907)
- 5) E.P. Kyba, Org. Prep. Proced. 2, 149 (1970)
- 6) K. Taguchi, F.H. Westheimer, J. Org. Chem. 36, 1570 (1971)
- 7) J. Hoch, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 199, 1428 (1934)
- 8) R. Kuhn und H. Schretzmann, Biochimija 22, 183 (1957); C.A. 51, 12837b (1957)
- 9) J.S. Walia, L. Heindl, H. Lader und P.S. Walia, Chem. and Ind. 1968, 155
- 10) H.A. Staab, F. Vögtle und A. Mannschreck, Tetrahedron Letters 12, 697 (1965)
- 11) D.Y. Curtin, E.J. Grubbs und C.G. McCarty, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2775 (1966)
- 12) Übersichten:
 - a) L.M. Jackman, Nuclear Magnetic Spectroscopy, Pergamon Press Inc., New York 1959, S. 112
 - b) H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 75
- 13) H. Saitô und K. Nukada, Tetrahedron 22, 3313 (1966)
- 14) G. Scheibe, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56, 137 (1923)
- 15) H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang und K.A. Hirsch, Chem. Ber. 101, 4036 (1968)
- 16) S.G. McGeachin, Canad. J. Chem. 46, 1903 (1968)
- 17) C. Beyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20, 1767 (1887)
- 18) A. Combes, Bull. Soc. Chim. France (2) 49, 89 (1888); C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 106, 142, 1536 (1888)

- 19) P. Haas, J. Chem. Soc. 89, 187 (1906)
- 20) H. Weingarten und M.G. Miles, J. Org. Chemistry 33, 1506 (1968)
- 21) P. Sykes und H. Ullah, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 2305 (1972)
- 22) W.F. Short und J.S. Watt, J. Chem. Soc. 1930, 2293
- 23) N. Marekov und N. Petsev, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. 13, 47 (1960); C.A. 55, 8331d (1961)
- 24) G. Stork und S.R. Dowd, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2178 (1963)
- 25) G. Wittig und H.D. Frommelt, Chem. Ber. 97, 3548 (1964)
- 26) G. Wittig und P. Suchanek, Tetrahedron 22, Suppl. 8, 347 (1966)
- 27) G. Wittig und H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968); Angew. Chem. Internat. Edit. Engl. 7, 7 (1968)
- 28) H. Reiff, Neuere Meth. der Präp. Org. Chem., 6, Verlag Chemie, Weinheim 1970, S. 42
- 29) G. Bianchetti, D. Pocar, P. Dalla Croce und R. Stradi, Gazz. Chim. Ital. 97, 304 (1967)
- 30) S. Sternhell, Quart. Reviews 23, 236 (1969)
- 31) G. Wittig, H. Pommer und W. Stilz, Dtsch. Bundes-Pat. 1.199.252 (1963)
- 32) H.J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, Receuil Trav. Chim. Pays-Bas 89, 1217 (1970)
- 33) J.M.F. Gagan und D. Lloyd, J. Chem. Soc. 1970C, 2488
- 34) E. Daltrozzi und K. Feldmann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 72, 1140 (1968)
- 35) H.H. Limbach und W. Seiffert, Tetrahedron Letters 1972, 371
- 36) W.J. Barry, I.L. Finar und E.F. Mooney, Spectrochim. Acta 21, 1095 (1965)
- 37) K. Feldmann, E. Daltrozzi und G. Scheibe, Z. Naturforsch. 22b, 722 (1967)
- 38) J.T. Adams und Ch.R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1220 (1944)
- 39) K.R. Kopecky, D. Nonhebbel, G. Morris und G.S. Hammond, J. Org. Chemistry 27, 1036 (1962)
- 40) J.P. Collman und E.T. Kittleman, Inorg. Chem. 1, 499 (1962)

- 41) C.L. Honeybourne und G.A. Webb, Chem. Commun. 1968, 739
- 42) C.P. Richards und G.A. Webb, J. Inorg. Nuclear Chem. 31, 3459 (1969); C.A. 72, 8776g (1970)
- 43) R.H. Holm und M.J. O'Connor, Progr. in Inorg. Chem. 14, 241 (1971)
- 44) M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 81, 150 (1969); Angew. Chem. Internat. Edit. Eng. 8, 147 (1969)
- 45) B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr und H. Musso, Angew. Chem. 83, 239 (1971); Angew. Chem. Internat. Edit. Engl. 10, 225 (1971)
- 46) C.L. Honeybourne und G.A. Webb, Chem. Phys. Lett. 2, 426 (1968)
- 47) D.F. Evans, J. Chem. Soc. 1959, 2003
- 48) R.S. Milner und L. Pratt, Disc. Faraday Soc. 34, 88 (1962)
- 49) H.M. McConnell und R.H. Holm. J. Chem. Physics 33, 607 (1960)
- 50) N. Bloembergen, J. Chem. Physics 27, 595 (1957)
- 51) R.J. Fitzgerald und R.S. Drago, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2553 (1968)
- 52) H.M. McConell und D.B. Chesnut, J. Chem. Physics 27, 984 (1957)
- 53) A.D. McLachlan, H.D. Dearman und R. Lefebvre, J. Chem. Physics 33, 65 (1960)
- 54) H.M. McConnell und R.E. Robertson, J. Chem. Physics 29, 1361 (1958)
- 55) J.P. Jesson, J. Chem. Physics 47, 579 (1967)
- 56) R.J. Kurland und B.R. McGarvey, J. Magn. Resonance 2, 286 (1970)
- 57) B.R. McGarvey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1103 (1972)
- 58) G.N. LaMar, J.P. Jesson und P. Meakin, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1286 (1971)
- 59) Lit. 3b und zwar S. 146
- 60) W.De W. Horrocks und D.De W. Hall, Coord. Chem. Rev. 6, 147 (1971)
- 61) Lit. 3b und zwar Kap. 4
- 62) G.N. LaMar, J. Chem. Physics 41, 2992 (1964) und 43, 235 (1965)
- 63) T. Yonezawa, I. Morishima und Y. Ohmori, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1267 (1970)

- 64) M. Gerloch und R.C. Slade, J. Chem. Soc. 1969A, 1022
- 65) W.De W. Horrocks und E.S. Greenberg, Inorg. Chem. 10, 2190 (1971)
- 66) C. Benelli, I. Bertini und D. Gatteschi, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 661 (1972)
- 67) Lit. 3b und zwar Kap. 12
- 68) Lit. 3b und zwar Kap. 3
- 69) J.P. Colpa und E.De Boer, Molecular Physics 7, 333 (1964)
- 70) F.W. King, Chem. Reviews 76, 157 (1976)
- 71) D.R. Eaton, R.E. Benson, C.G. Bottomley und A.D. Josey, J. Amer. Chem. Soc. 94, 5996 (1972)
- 72) R.H. Holm, A. Chakravorty und G.O. Dudek, J. Amer. Chem. Soc. 86, 379 (1964)
- 73) R.H. Holm, G.W. Everett, Jr. und A. Chakravorty, Progr. in Inorg. Chemistry 7, 83 (1966)
- 74) R.H. Holm, Accounts Chem. Research 2, 307 (1969)
- 75a) G.W. Everett, Jr. und R.H. Holm, J. Amer. Chem. Soc 87, 2117 (1965)
- b) G.W. Everett, Jr. und R.H. Holm, Inorg. Chem. 7, 776 (1968)
- 76) J.E. Parks und R.H. Holm, Inorg. Chem. 7, 1408 (1968)
- 77) C.R. Powers und G.W. Everett, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 91, 3468 (1969)
- 78) C. Heller und H.M. McConnell, J. Chem. Physics 32, 1535 (1960)
- 79) T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2437 (1969); J. Chem. Physics 51, 669 (1969)
- 80) Y. Ellinger, A. Rassat, R. Subra, G. Berthier und P. Millié, Chem. Phys. Letters 11, 362 (1971)
- 81) F.C. Adam und F.W. King, J. Chem. Physics 58, 2446 (1973)
- 82) R. Knorr, Habilitationsschrift, Universität München 1974
- 83) C.L. Honeybourne, Chem. Phys. Letters 8, 493 (1971)
- 84) J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh, J. Chem. Physics 47, 2026 (1967)
- 85a) J.A. Pople und M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4253 (1967)
- b) J.A. Pople, D.L. Beveridge und P.A. Dobosh, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4201 (1968)

- 86) Ich danke Herrn Dr.H.U. Wagner, Universität München, für die Überlassung des Rechenprogramms
- 87) S.I. Weissman, J. Chem. Physics 23, 890 (1956)
- 88) H.M. McConnell, J. Chem. Physics 24, 764 (1956)
- 89) R. Berson, J. Chem. Physics 24, 1066 (1956)
- 90) H.S. Jarret, J. Chem. Physics 25, 1289 (1956)
- 91) L.M. Stock und M.R. Wasielewski, J. Chem. Soc. 95, 2743 (1973)
- 92) D. Lazdins und M. Karplus, J. Chem. Physics 44, 1600 (1964)
- 93) V.A. Crawford und C.A. Coulson, J. Chem. Soc. 1953, 2052
- 94) D.B. Chesnut, J. Chem. Physics 29, 43 (1958)
- 95) A. Carrington und P.F. Todd, Molecular Physics 8, 299 (1964)
- 96) F. Gerson, G. Moshuk und M. Schwyzer, Helv. Chim. Acta 54, 361 (1971)
- 97) R.K. Harris und M. Thorley, J. Mol. Spectroscopy 42, 407 (1972)
- 98) L. Verdonck, G.P. Van der Kelen und Z. Eeckhaut, Spectrochim. Acta 29A, 813 (1973)
- 99) W.J. Hehre, L. Radom und J.A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1496 (1972)
- 100) F.F.-L. Ho und Ch.N. Reilley, Analytic. Chem. 41, 1835 (1969)
- 101) C.A. Bear, D. Hall, J.M. Waters und T.N. Waters, J. Chem. Soc., Perkin Trans II, 314 (1973)
- 102) M. Jwaizumi, T. Matsuzaki und T. Isobe, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 1030 (1972)
- 103) F.C. Adam, Canad. J. Chem. 49, 3524 (1971)
- 104) A. Camerman, L.J. Jensen und A.T. Balaban, Acta Crystallogr. 25B, 2623 (1969)
- 105) L. Lunnazzi, A. Mangini, G. Placucci und C. Vincenzi, J. Chem. Soc., Perkin Trans I, 2418 (1972)
- 106) K. Schreiner und A. Berndt, Angew. Chem. 86, 131 (1974)
- 107a) W. Theilacker und R. Hopp, Chem. Ber. 92, 2293 (1959)
- b) W. Theilacker und H. Böhm, Angew. Chem. 79, 232 (1967); Angew. Chem. Internat. Edit. Engl. 6, 251 (1967)
- 108) Y.N. Molin, Chem. Phys. Letters 5, 511 (1970)

- 109) M.R. Fox, P.L. Orioli, E.C. Lingafelter und L. Sacconi, Acta Crystallogr. 17, 1159 (1964)
- 110) R.S. Cahn, C. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966); Angew. Chem. Int. Edit. Engl. 5, 385 (1966)
- 111) IUPAC Tentative Rules, Section E, J. Org. Chem. 35, 2849 (1970)
- 112) R. Knorr, Universität München, unveröffentlichte Versuche 1976
- 113) M.R. St.Jacques, Dissertat. Abstr. B 28, 4076 (1968)
- 114a) M.R. St.Jacques, M.A. Brown und F.A.L. Anet, Tetrahedron Letters 1966, 5947
- b) F.J. Weigert und D.R. Strobach, Org. Magn. Resonance 2, 303 (1970)
- 115) K. Mislow und M. Raban, Topics Stereochem. 4, 127 (1969)
- 116) W.W. Moyer und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 51, 630 (1929); R. Adams und H.C. Yuan, Chem. Reviews 12, 261 (1933)
- 117) G.C. Hampson, E.H. Farmer und L.E. Sutton, Proc. Roy. Soc., A 143, 147 (1933)
- 118) H. Lebrun und M. Suard, Theoret.Chim. Acta 16, 43 (1970)
- 119) M.J. O'Connor, R.E. Ernst und R.H. Holm, J. Amer. Soc. 90, 4561 (1968)
- 120) E.W. Everett und C.R. Powers, Inorg. Chem. 9, 521 (1970)
- 121) T.-M. Hseu, D.F. Martin und T. Moeller, Inorg. Chem. 2, 587 (1963)
- 122a) H. Brunner, Angew. Chem. 83, 274 (1971), Angew. Chem. Int. Edit. Engl. 10, 249 (1971)
- b) S.S. Eaton und R.H. Holm, Inorg. Chem. 10, 1446 (1971)
- 123) Lit. 3b und zwar S. 293/294 und 337
- 124) R. Bonnett, D.C. Bradley, K.J. Fischer und I.F. Randall, J. Chem. Soc. 1971 A, 1622
- 125) Lit. 76 und zwar S. 1415
- 126) D.R. Eaton, W.D. Phillips und D.J. Caldwell, J. Amer. Chem. Soc. 85, 397 (1963) und zwar S. 405
- 127) J. Laane und R.C. Lord, J. Chem. Physics 47, 4941 (1967); vgl. auch G.W. Rathjens, Jr., J. Chem. Physics 36, 2401 (1962)
- 128) M.I. Davis und T.W. Muecke, J. Physic. Chem. 74, 1104 (1970)

- 129) T. Ueda und T. Shimanouchi, J. Chem. Physics 47, 5018 (1967)
- 130) L.H. Scharpen, J. Chem. Physics 48, 3552 (1968)
- 131) S.S. Butcher, C.C. Costain, J. Mol. Spectroscopy 15, 40 (1965)
- 132a) G. Liebling und R.E. Marsh, Acta Crystallogr. 19, 202 (1965)
- b) L.H. Scharpen und V.W. Laurie, J. Chem. Physics 43, 2765 (1965)
- 133) F.A.L. Anet und M.Z. Haq, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3147 (1965)
- 134) G.A. Russell, G.R. Underwood und D.C. Lini, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6636 (1967)
- 135) V.A. Naumov und V.M. Bezzubov, Zh. Strukt. Khim. 8, 530 (1967); C.A. 67, 94828j (1967)
- 136) J.H. Chiang und S.H. Bauer, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1898 (1969)
- 137) L.H. Scharpen, J.E. Wollrab und D.P. Ames, J. Chem. Physics 49, 2368 (1968)
- 138) R. Bucourt und D. Hainaut, Bull. Soc. Chim. France 1965, 1366
- 139) N.L. Allinger, J.A. Hirsch, M.A. Miller und I.J. Tymiński, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5773 (1968)
- 140) C.B. Rickborn und S. Lwo, J. Org. Chemistry 30, 2212 (1965)
- 141) F.R. Jensen und C.H. Bushweller, Adv. Alicyclic Chem. 3, 140 (1971); vgl. aber dieselben, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5774 (1969)
- 142) M.R. St. Jacques und C. Vaziri, Canad. J. Chem. 49, 1256 (1971); Org. Magn. Resonance 4, 77 (1972)
- 143) R. Knorr, C. Ganter und J.D. Roberts, Angew. Chem. 79, 577 (1967); Angew. Chem. Int. Edit. Engl. 6, 556 (1967)
- 144) S. Kabuß, H. Friebolin und H. Schmid, Tetrahedron Letters 1965, 469
- 145) S. Kabuß, H.G. Schmid, H. Friebolin und W. Faist, Org. Magn. Resonance 1, 451 (1969)
- 146) G.A. Russell und G. Keske, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4458 (1970)
- 147) J.D. Dunitz, Perspectives Struct. Chem. 2, 1 (1968)
- 148) F.A.L. Anet und M. Ahmad, J. Amer. Chem. Soc. 86, 119 (1964)

- 149) Vgl. auch V.W. Laurie, W.G. Fateley und R.E. Witkowski, Spectrochim. Acta A 23, 891 (1967)
- 150) R.E. Klinck, D.H. Marr und J.B. Stothers, Chem. Commun. 1967, 409
- 151) Programm S2COMP, R. Knorr, Universität München, unveröffentlicht
- 152) D.R. Eaton, A.D. Josey und R.E. Benson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4040 (1967)
- 153) R.S. Drago und H. Petersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3978 und 5774 (1967)
- 154) G.R. Underwood und R.S. Givens, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3713 (1968)
- 155) W.T. Dixon, Molecular Physics, 9, 201 (1965)
- 156) Z. Luz, J. Chem. Physics 48, 4186 (1968)
- 157) J.P.M. Bailey und R.M. Golding, Molecular Physics 12, 49 (1967)
- 158) J. Gloux, M. Guglielmi und H. Lemaire, Molecular Physics 19, 833 (1970)
- 159) A. Rassat und J. Ronzaud, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5041 (1971)
- 160) A. Rassat und P. Rey, Tetrahedron 29, 1599 und 2845 (1973)
- 161) M. Barfield, J. Physic. Chem. 74, 621 (1970)
- 162) R.W. Kreilick, J. Chem. Physics 46, 4260 (1967)
- 163) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat und J.J. Dunand, Bull. Soc. Chim. France 1970, 4220
- 164) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat, P. Rey und A. Rousseau, Bull. Soc. Chim. France 1967, 4479
- 165) P. Michon und A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France 1971, 3561
- 166) C. Morat und A. Rassat, Bull. Soc. Chim. France 1971, 893
- 167) R.W. Kreilick, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5991 (1968)
- 168) F. Yamauchi und R.W. Kreilick, J. Amer. Chem. Soc. 91, 3429 (1969)
- 169) R.W. Kreilick, J. Becker und E.F. Ullman, J. Amer. Soc. 91, 5121 (1969)
- 170) E.De Boer und C. MacLean, Molecular Physics 9, 191 (1965)
- 171) K. Shimada, G. Moshuk, H.D. Connor, P. Caluwe und M. Szwarc, Chem. Phys. Letters 14, 396 (1972)

- 172) M.D. Sevilla und G. Vincow, J. Physic. Chem. 72, 3647 (1968)
- 173) N.M. Atherton und R.S.F. Harding, Nature 198, 987 (1963)
- 174) M.K. Carter und G. Vincow, J. Chem. Physics 47, 302 (1967)
- 175) G.A. Russel, G.W. Holland und K.-Y. Chang, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6629 (1967)
- 176) S.F. Nelsen und E.D. Seppanen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5740 (1967)
- 177) D. Kosman und L.M. Stock, Tetrahedron Letters 1967, 1511
- 178) L. Bonazzola und R. Marx, Molecular Physics 19, 405 (1970)
- 179) R. Marx und L. Bonazzola, Molecular Physics 19, 899 (1970)
- 180) G.A. Russell, G. Holland, K.-Y. Chang und L.H. Zalkow, Tetrahedron Letters 1967, 1955
- 181) Y. Ellinger, A. Rassat, R. Subra und G. Berthier, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2372 (1973)
- 182) G.R. Underwood, V.L. Vogel und J.A. Iorio, Molecular Physics 25, 1093 (1973)
- 183) G.W. Rathjens, Jr., J. Chem. Physics 36, 2401 (1962)
- 184) P.J. Krusic, T.A. Rettig und P.v.R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 995 (1972)
- 185) R.V. Lloyd und M.T. Rogers, Chem. Phys. Letters 17, 428 (1972)
- 186) G.A. Russel und P.R. Whittle, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6781 (1967)
- 187) L.M. Stock und M.R. Wasielewski, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8276 (1972)
- 188) D.R. Eaton, A.D. Josey, W.D. Phillips und R.E. Benson, J. Chem. Physics 37, 347 (1962)
- 189) K. Torsell, J. Goldman und T.E. Petersen, Liebigs Ann. Chem. 1973, 231
- 190) A.L. Van Geet, Analytic Chem. 40, 1914 (1968)
- 191) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1959, Band I/2, S. 765
- 192) A. Weissberger und E.S. Proskauer, Organic Solvents, Interscience Publishers, Inc., New York 1955

- 193) R.E. Bowman, J. Chem. Soc. 1950, 324; Org. Syntheses 37, 20 (1957)
- 194) H.J. Walker und Ch.R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1386 (1946)
- 195a) R.M. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3849 (1949)
b) L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. 287, 360 (1895)
- 196) A. Bühner, Liebigs Ann. Chem. 333, 283 (1904)
- 197) R.H. De Wolfe, J. Org. Chemistry 27, 490 (1962) und dort zitierte Literatur
- 198) F. Cramer und K. Baer, Chem. Ber. 93, 1231 (1960)
- 199) H. Bredereck, F. Effenberger, E. Henseleit, Chem. Ber. 98, 2754 (1965)
- 200) H. Bredereck, G. Simchen und W. Kantlehner, Chem. Ber. 104, 924 (1971)
- 201) S.M. McElvain und J.W. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1825 (1942)
- 202) O. Wallach und M. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 184, 79 (1877) und zwar S. 86
- 203) E.B. Roche und D.W. Stansloski, J. Heterocycl. Chem. 7, 139 (1970)
- 204) A. Lawson und D.A. Miles, J. Chem. Soc, 1959, 2865
- 205) N.S. Gill und R.S. Nyholm, J. Chem. Soc. 1959, 3997
- 206) A. Sabatini und L. Sacconi, J. Amer. Chem. Soc. 86, 17 (1964)
- 207) E. Knoevenagel und W. Ruschhaupt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1025 (1898)
- 208) H.F. Holtzclaw, Jr., J.P. Collman und R.M. Alire, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1100 (1958)
- 209) J. Dabrowski und U. Dabrowska, Chem. Ber. 101, 2365 und 3392 (1968)
- 210) G. Schroeter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44, 1201 (1911)
- 211) A.W. Johnson, E. Markham und R. Price, Org. Syntheses 42, 75 (1962)
- 212) J.v. Braun, W. Gmelin und A. Petzold, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57, 382 (1924) und zwar S. 387
- 213) D. Craig, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1458 (1938)
- 214a) H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. Prakt. Chem. (2) 154, 83 (1940) und zwar S. 111
b) H. Meerwein, Org. Syntheses 46, 113 (1966)

- 215a) Ch.R. Hauser und R.M. Manyik, J. Org. Chemistry 18, 588 (1953)
- b) J.T. Adams und Ch.R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. 67, 284 (1945)
- 216) Z. Arnold, Coll. Czech. Chem. Commun. 30, 2125 (1965)
- 217) Z. Arnold, J. Zemlička, Coll. Czech. Chem. Commun. 25, 1318 (1960)
- 218) A.P. Best und C.L. Wilson, J. Chem. Soc. 1946, 239
- 219) D. Wurmb-Gerlich, F. Vögtle, A. Mannschreck und H.A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 708, 36 (1967)
- 220) M. Stiles und R.P. Mayer, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1497 (1959)
- 221) D.Y. Curtin und W.J. Koehl, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1967 (1962)
- 222) C.W. Kamienski und D.L. Esmay, J. Org. Chemistry 25, 1807 (1960)
- 223) P.D. Bartlett, S. Friedman und M. Stiles, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1771 (1953)
- 224) P.D. Bartlett und E.B. Lefferts, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2804 (1955)
- 225) M. Pfau und C. Ribière, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 66
- 226) N.H. Cromwell, Chem. Reviews 38, 83 (1946) und zwar S. 92 und dort zitierte Literatur
- 227) D.C. Bradley und I.M. Thomas, J. Chem. Soc. 1960, 3857
- 228) D.C. Bradley und M.H. Gitlitz, J. Chem. Soc. 1969A, 980
- 229) P. Ramart-Lucas und J. Hoch, Bull. Soc. Chim. France (5) 3, 918 (1936)
- 230) Lit. 195b) und zwar S. 366
- 231) J.M.F. Gagan und D. Lloyd, J. Chem. Soc. 1970C, 2485
- 232) M. Johnson und Co, W.A. Gould und J.A. LaBudde, Belg. Pat. 614.525 (1962); C.A. 59, 512g (1963)
- 233) M.M. Kreevoy, R.W. Taft, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 77, 5590 (1955)
- 234) B. Radziszewski und P. Wispek, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1743 (1882) und 18, 1279 (1885)
- 235) R. Adams und A.F. Thal, Org. Syntheses Coll. Vol. 1, 107 (1941)
- 236) P. Hill und W.F. Short, J. Chem. Soc. 1935, 1123
- 237) L. Ruzicka und L. Ehmann, Helv. Chim. Acta 15, 140 (1932)

- 238) R.L. Shriner und T.A. Turner, J. Amer. Chem. Soc. 52, 1267 (1930)
- 239) T.I. Temnikova und V.I. Veksler, J. Gen. Chem. 19, 1318 (1949); C.A. 44, 1056e (1950)
- 240) J.W. Copenhaver, M.F.R. Marvel und C.S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1311 (1935)
- 241) S. Winstein, M. Brown, K.C. Schreiber und A.H. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1140 (1952)
- 242a) K.W.F. Kohlrausch und A. Pongratz, Mh. Chem. 64, 361 (1934)
- b) E. Fischer und A. Windaus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1967 (1900)
- 243a) L.J. Smith, Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 360 (1957)
- b) L.J. Smith, Org. Syntheses Coll. Vol. 2, 95 (1957)
- 244) R.C. Huston, C.O. Bostwick, J. Org. Chemistry 13, 337 (1948)
- 245) R.C. Fuson, N. Rabjohn, W.J. Shenk und W.E. Wallace, J. Org. Chemistry 9, 187 (1944)
- 246) R.C. Fuson und N. Rabjohn, Org. Syntheses Coll. Vol. 3, 557 (1955)
- 247) R.C. Fuson und C.A. Sperati, J. Amer. Chem. Soc. 63, 2643 (1941)
- 248) G. Cavallini und E. Massarani, Ital. Pat. 600.214; C.A. 55, P 16486c (1961)
- 249) J.v. Braun, G. Irmisch und J. Nelles, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1471 (1933)
- 250) I.G. Farbenind. AG, R. Lesser, Dtsch. Reichs. Pat. 658.114 (1938); C.A. 32, P4798 (1938)
- 251a) E. Schwenk und D. Papa, J. Org. Chemistry 11, 798 (1946)
- b) D. Libermann, J. Himbert und L. Hengl, Bull. Soc. Chim. France 1950, 486
- 252) G. Cavallini, E. Massarani und D. Nardi, Farmaco Ed. Sci. 11, 805 (1956); C.A. 53, 19929h (1959)
- 253a) M. Lamant, M. Le Moine, Bull. Soc. Chim. France 1961, 1144
- b) M. Lamant, A. Guignard und O. Riobé, Bull. Soc. Chim. France 1964, 1606
- 254) H.E. Zimmermann und R.D. McKelvey, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3638 (1971)
- 255) M. Busch und R. Hobein, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 4297 (1907)

- 256) D.K. Datta und P. Bagchi, J. Org. Chemistry 25, 932 (1960)
- 257) A.H. Dickins, W.E. Hugh und G.A.R. Kon, J. Chem. Soc. 1928, 1630 und dort zitierte Literatur
- 258) M. Tiffeneau und Y. Deux, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 214, 892 (1942)
- 259a) A.E. Arbusow, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 3301 (1907)
b) W.W. Ewlampiew, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, 2386 (1929)
- 260a) H. Normant und T. Cuvigny, Bull. Soc. Chim France 1957, 1447
b) R. Epsztein, N.Le Goff, T. Cuvigny und H. Normant, C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. (C), 264, 537 (1967)
- 261) J.C. Collins, W.W. Hess und F.J. Frank, Tetrahedron Letters 1968, 3363
- 262) J.E. Banfield, W. Davies, N.W. Gamble und S. Middleton, J. Chem. Soc. 1956, 4791
- 263) C.R. Johnson und D. McCants, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 87, 1109 (1965)
- 264) V. Caló, F. Ciminale, L. Lopez und P.E. Todesco, Int. J. Sulfur Chem. 1, 130 (1971)
- 265a) L.C. Raiford und A.L. LeRosen, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2080 (1944)
b) V. Caló, F. Ciminale, L. Lopez und P.E. Todesco, J. Chem. Soc. 1971C, 3652
- 266) C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc. 1964, 5856, Suppl. 1
- 267) R. Otto und W. Otto, J. Prakt. Chem. (2), 36, 403 (1887)
- 268) B.J. Lindberg, Acta Chem. Scand. 17, 377 (1963)
- 269a) W.A. Baldwin und R. Robinson, J. Chem. Soc. 1932, 1445
b) H. Bredereck und E. Bäder, Chem. Ber. 87, 129 (1954)
- 270) U. Schmidt und P. Grafen, Liebigs Ann. Chem. 656, 97 (1962)
- 271) J. Böseken und F. Tellegen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 57, 133 (1938)
- 272) K. Adler, G. Stein und W. Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. 501, 1 (1933) und zwar S. 40
- 273) E. Ziegler, G. Kleineberg und K. Beleggratis, Mh. Chemie 98, 77 (1967)
- 274) G. Reddelien und O. Meyn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 345 (1920) und zwar S. 353
- 275) Ch.F.H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2955 (1930)
- 276) M. Fischer und C. Djerassi, Chem. Ber. 99, 1541 (1966)

- 277) H. Weingarten, J.P. Chupp und W.A. White, J. Org. Chemistry 32, 3246 (1967); vgl. auch R. Patarcity und B.R. Franko-Filipasic, Chem. and Ind. 1969, 1704
- 278) L. Novák und M. Protiva, Coll. Czech. Chem. Commun. 27, 2413 (1962)
- 279) J.E. Baldwin, D.H.R. Barton, N.J.A. Gutteridge und R.J. Martin, J. Chem. Soc. 1971C, 2184
- 280) E. Ziegler und K. Beleggratis, Mh. Chem. 98, 221 (1967)
- 281) F. Boyer und J. Decombe, -C.R. Hebd. Séances Acad. Sci. 255, 1945 (1962)
- 282) J.E. Horan und R.W. Schiessler, Org. Syntheses 41, 53 (1961)
- 283) W.E. Parham und Ch. D. Wright, J. Org. Chemistry 22, 1473 (1957)
- 284) A.J. Birch, J. Chem. Soc. 1944, 430

Lebenslauf

Am 22. Dez. 1943 wurde ich als Sohn des Berufskraftfahrers Otto Weiß und seiner Ehefrau Luise, geb. Ehmer, in München geboren.

Nach fünf Jahren Volksschule in Neubiberg und München-Waldperlach trat ich 1954 als Heimschüler in das Staatl. Landschulheim Marquartstein/Obb. ein. Ich besuchte dort die Oberrealschule und erhielt im Juli 1963 das Reifezeugnis.

Im Wintersemester 1963/64 begann ich an der Universität München das Studium der Chemie. Im Febr. 1967 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1969 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Unter Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Rudolf Knorr arbeitete ich vom Dez. 1969 bis Sommer 1976 an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Vom April 1970 bis Dez. 1971 war ich als studentische Hilfskraft, vom April 1972 bis Okt. 1972 als wissenschaftliche Hilfskraft im Chem. Praktikum für Mediziner tätig.

Nach dem Erhalt eines Stipendiums gemäß dem Graduiertenförderungsgesetz vom Juni 1972 bis März 1975 bin ich seit April 1975 als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie der Universität München beschäftigt.

Seit Juni 1969 bin ich mit meiner Frau Karin, geb. Lindacher, verheiratet. Unsere beiden Töchter Silvia-Maria und Julia-Theresa sind fünf und drei Jahre alt.

Anfangs wollt' ich fast verzagen
Und ich glaubt', ich trüg' es nie,
Und ich hab' es doch getragen,-
Aber fragt mich nur nicht, wie?

Heinrich Heine

